

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



**SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y
CARACTERIZACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE
MAGNETITE. GENERACIÓN DE
MATERIALES HÍBRIDOS**

LOURDES ISABEL CABRERA LARA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA

MADRID, 2008

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Física Aplicada

**Síntesis Electroquímica y Caracterización de
Nanopartículas de Magnetita.
Generación de materiales híbridos**

MEMORIA

Para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Lourdes Isabel Cabrera Lara

Universidad Autónoma de Madrid

Universidad de Guanajuato, Instituto de Investigaciones Científicas

Madrid, 2008

Lourdes Isabel Cabrera Lara

**Síntesis Electroquímica y Caracterización de
Nanopartículas de Magnetita.
Generación de materiales híbridos**

MEMORIA

Para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Director:

Dra. Pilar Herrasti

Dra. Silvia Gutiérrez

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Física Aplicada

Universidad de Guanajuato, Instituto de Investigaciones Científicas

2008

A mi familia y amigos

Agradecimientos

En este trabajo hay demasiada gente involucrada, directa e indirectamente. Muchas personas además de brindar su apoyo incondicional, compartieron su tiempo y sus conocimientos, al tiempo que mostraron una enorme paciencia, por lo cual siempre estaré agradecida.

Quiero expresar mi eterna gratitud a las dos personas que fueron mis gurús y guías durante todo este tiempo. Su gran optimismo y tenacidad y “buena vibra” fueron el catalizador que me estimuló a seguir trabajando y llegar hasta el final. Gracias a la Dra. Silvia Gutiérrez y a la Dra. Pilar Herrasti.

El trabajo jamás se habría completado si no fuera por la ayuda imprescindible y la buena voluntad de muchos investigadores. Sin embargo, tengo que aceptar que la Dra. M. Puerto Morales, la Dra. Nieves Menéndez y la Dra. Dolores Reyman formaron uno de los mejores equipos con los que un estudiante podría verse involucrado. Tomar parte en sus reuniones y discusiones fue de lo más emocionante y estimulantes. A las tres les agradezco el tiempo que se tomaron para realizar los análisis y estudios necesarios para el desarrollo de esta tesis, además de ser increíbles maestras.

Mi estancia en Guanajuato, Bangor y Madrid puede definirse como toda una aventura, y las personas que conocí a lo largo de estos tres años lograron enriquecer mi vida de una forma increíble. A la gente del laboratorio, amigos, profesores, y cómplices, les debo prácticamente lo que soy.

A todos gracias.

ÍNDICE

<i>Objetivos del trabajo</i>	5
<i>Aim of the work</i>	7
<i>Capítulo 1 . Introduction</i>	9
1 . Importance of the synthesis	13
Co-precipitation	13
Thermal decomposition	15
Reverse micelles (or Microemulsion)	16
Sonochemistry	17
Hydrothermal Synthesis	18
Flame pyrolysis	19
2 . Problems	20
3 . Electrochemical Synthesis	20
4 . References	31
 <i>Capítulo 2 Experimental</i>	 37
1 . Electrosíntesis de nanopartículas	37
2 . Síntesis de composites Fe₃O₄/Ppy	41
3 . Síntesis de nanopartículas con azul de metileno	42
4 . Transitorios de corriente	43
5 . Obtención de los espectros SNIFTIRS	44
 <i>Capítulo 3 . Métodos de caracterización</i>	 47
1 . Cronoamperometría	47
2 . Cronopotenciometría	48
3 . Voltametría Cíclica	48

4 .	Difracción de Rayos X (XRD)	49
5 .	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	51
6 .	Fluorescencia de rayos X (XRF)	53
7 .	Microscopía Confocal	54
	Stage Scanning Confocal Microscopy (SSCM) ^[10]	56
8 .	Espectroscopia infrarroja de absorción (IR)	56
9 .	Espectroscopia infrarroja de reflectancia acoplada a una celda electroquímica	59
10 .	Espectroscopía Raman	61
11 .	Análisis termogravimétrico (TG)	64
12 .	Espectroscopía Mössbauer (MS)	64
13 .	Magnetometría de vibración (VSM)	66
14 .	Movilidad electroforética	67
15 .	Método de Cuatro puntas	70
16 .	Hipertermia	71
17 .	Referencias	74
 <i>Capítulo 4 Primeros estadios de la electrooxidación de hierro</i>		 77
1 .	Voltametría Cíclica	77
2 .	Curvas transitorias	80
3 .	Espectroscopía Infrarrojo in-situ (SNIFTIRS)	85
4 .	Referencias	93
 <i>Capítulo 5 . Estudio de la formación en disolución de óxidos de hierro.</i>		 95
1 .	Parámetros de potencial (E) y corriente (i) aplicada.	95
2 .	Tamaño de cadena alquílica del electrolito soporte.	98
3 .	Descripción del proceso electroquímico	102
4 .	Referencias	109

Capítulo 6 Caracterización de las nanopartículas de Fe_3O_4	111
1. Difracción de rayos X (XRD)	111
2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	116
3. Difracción de electrones (ED)	124
4. Espectrometría de infrarrojo (FT-IR)	126
5. Análisis termogravimétrico (TG)	129
6. Espectrometría Mössbauer	131
7. Curvas de Magnetización	133
8. Movilidad electroforética	138
9. Dispersión de luz dinámica (DLS)	141
10. Bibliografía	144
 Capítulo 7. Caracterización estructural de Composites	 147
1. Difracción de rayos X (XRD)	148
2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	149
3. Análisis termogravimétrico (TG)	154
4. Fluorescencia de rayos X (TXRF)	155
5. Espectrometría Mössbauer	156
6. Magnetización	159
7. Conductividad: método de cuatro puntas.	162
8. Bibliografía	164
 Capítulo 8. Azul de metileno	 167
1. Resultados y discusión	169
2. Propiedades Magnéticas	177
3. Referencias	182

<i>Capítulo 9 Aplicaciones</i>	<i>185</i>
1 . Estudio de la oxidación-reducción de H_2O_2	185
2 . Biosensor enzimático electroquímico de glucosa	191
3 . Hipertermia	194
4 . Referencias	197
 <i>Conclusions</i>	 <i>199</i>
<i>Conclusiones</i>	<i>201</i>

Objetivos del trabajo

La síntesis de nanopartículas en general y la de magnetita en particular, han sido y son uno de los campos de investigación en desarrollo más importantes. La obtención de nanopartículas por métodos químicos en disolución como la co-precipitación u otros tales como spray pyrolysis, micelas inversas, etc., producen frecuentemente nanopartículas que presentan una serie de problemas fundamentales: polidispersidad en tamaño, agregación de las mismas y la obtención de impurezas en muchos de los casos.

El tamaño de las nanopartículas es un parámetro básico a la hora de emplear estos materiales. Su utilización en fluidos orgánicos, tales como el sistema sanguíneo, requiere de tamaños entre 20 y 30 nm aproximadamente. Tamaños más pequeños podrían ser eliminados del sistema antes de alcanzar su objetivo. Por otro lado, tamaños más grandes de partícula provocarían una serie de problemas, ya que se acumularían en el hígado e intoxicarían al organismo.

El objetivo de este trabajo es por tanto, obtener por un nuevo método, la síntesis electroquímica, nanopartículas de magnetita con baja polidispersidad, baja agregación y con un alto grado de pureza. Así mismo se evaluarán los diferentes parámetros (potencial, corriente, electrolito, temperatura) que pueden afectar al proceso.

Como objetivo paralelo se generarán compuestos híbridos (magnetita/polipirrol y magnetita/azul de metileno) con propiedades que son derivadas de sus componentes.

Por último se aplicarán estas nanopartículas a dos casos prácticos, la obtención de un sensor de peróxido de hidrógeno y la generación de calor debida a la vibración acelerada de nanopartículas al ser sometidas a un campo magnético externo.

Aim of the work

In general, the synthesis of nanoparticles (more specifically of magnetite) has been a major field of research which has been in constant development. The obtention of nanoparticles *via* conventional chemical methods (*e.g.* co-precipitation, spray pyrolysis, reverse micelles, among others) generate nanoparticles that present a number of fundamental disadvantages, such as: size polydispersity, particle aggregation and the obtention of byproducts.

The application of magnetite nanoparticles for a particular purpose must take in consideration the particle size, which is an important parameter. For example, when used in blood systems, the most suitable size is found to be around 20 and 30 nm. A smaller size would leave the organic system without reaching its target. On the other hand, bigger particles would generate problems, since they would accumulate in the liver and intoxicate the organism.

Hence, the purpose of this work is the synthesis of magnetite nanoparticles, by means of the electrochemical method, with low polydispersity, low aggregation between the particles, and high purity. Furthermore, different synthetic parameters that can affect and have an effect during the process are to be evaluated (applied current and potential, supporting electrolyte, and reaction temperature).

At the same time, the generation of the hybrid materials (magnetite/polypyrrole) and magnetite/methylene blue) with unique properties which result from the combination of their components.

Finally, the obtained magnetite nanoparticles will be used in two different systems, as it is in the development of a hydrogen peroxide sensor and in provoking nanoparticles to heat by applying an AC magnetic field.

“This is not the beginning of the end; this is the end of the beginning.”

Malcolm D. Knight

Capítulo 1 . Introduction

Magnetite (Fe_3O_4) is a common magnetic iron oxide^[1] that belongs to the spinel ferrite materials group (MFe_2O_4)^[2, 3], which exhibits cubic structure^[4, 5] with space group $Fd\bar{3}m$ at room temperature^[6]. In it there are twice as many octahedral (B) cationic sites as tetrahedral cationic (A) sites. If M^{2+} occupies only tetrahedral sites the spinel is direct, if it occupies only octahedral sites, the spinel is inverse^[2, 3]. Magnetite is a spin-polarized, $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ mixed-valence metal^[7, 8] and from the ionic point of view the chemical formula of magnetite can be written as $[\text{Fe}^{3+}]_t[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_o\text{O}_4$ ^[9], where octahedral 16d(B) sites are occupied by an equal number of randomly distributed Fe^{2+} and Fe^{3+} cations (in the brackets) and 8a(A) site is occupied by the tetrahedral Fe^{3+} cations (before the bracket)^[6, 7] (Figure 1-1). Since Fe^{2+} and Fe^{3+} coexist at the same crystallographic site at room temperature, the structure is called as inverse spinel structure.^[6-8]

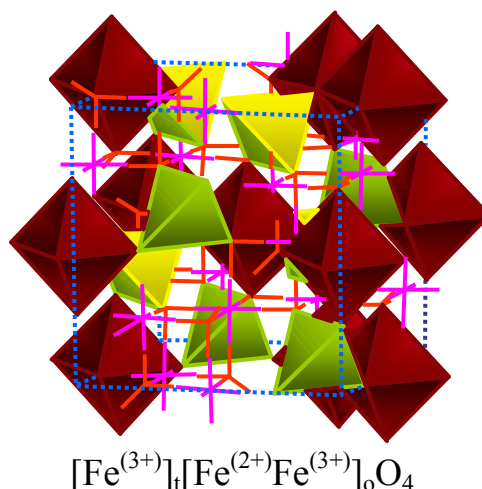


Figure 1-1. Schematic representation of the crystallographic sites Fe^{3+} and Fe^{2+} occupy in the spinel structure of magnetite, $[\text{Fe}^{3+}]_t[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_o\text{O}_4$.

Despite the fact that Fe_3O_4 was the first known magnetic material, it is still largely studied as it has an array of fascinating properties. It is a ferrimagnet that exhibits a charge ordering (Fe^{2+} , Fe^{3+}) undergoing a metal – insulator phase transition^[8]. At room temperature Fe_3O_4 is a poor metal with an electronic conductivity of $4\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. Upon further cooling below 120 K, the first-order Verwey transition^a occurs^[6, 7, 11] in which the conductivity abruptly decreases by a factor of ~ 100 ^[7-9, 11]. According to Verwey this transition is caused by the ordering of Fe^{2+} cations on the B sublattice, with a simple charge arrangement of $(001)_c$ planes (indexed on the cubic cell) alternately occupied by 2+ and 3+ Fe_B cations (Verwey charge ordering model)^[7-9].

When this compound or any other material reaches the nanometric scale^[12, 13], they exhibit new electrical, optical and magnetic properties that are size dependent^[4, 14-21]. Hence, particles in this size range have attracted great attention of researchers in various areas in recent years^[15, 16, 19]. Due to the large ratio of surface to volume atoms in nanoparticles, the surface energy becomes important when compared with volume energy and therefore the equilibrium situation can be different from bulk materials^[15-17, 20] of the same composition.

^a Verwey transition refers to an electron-ordering transition occurring in a mixed-valent system that results in an ordering of formal valence states in the low-temperature phase. In magnetite, $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$, an ordering of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions within octahedral sites is thought to occur below $T_V \approx 120 \text{ K}$.¹⁰

As a result of these unique physical and chemical properties, they are used in many important technological applications^[22] and devices^[12, 13, 17, 22-24].

The magnetic behavior of most systems arise from contributions of interparticle interaction and finite-size effects, size distribution of the nanoparticles, and interplay between the intrinsic properties^[12, 13, 25]. However, the delimitation of each individual contribution to the total magnetization of the magnetic system would require not only the preparation of well-dispersed nanocrystals with controllable sizes and shapes but also a strict control over the interactions between them^[25]. The correlation between nanostructure and magnetic properties suggests a classification of nanostructure morphologies^[13]. Taking on account the physical mechanisms responsible for the magnetic behavior, four classifications of magnetic nanostructured materials ranging from noninteracting particles to fine-grained nanostructures are suggested^[13].

At one extreme there are the type **A** systems, that are noninteracting systems of isolated particles (ferrofluids^b are an example), which magnetic properties derive strictly from the reduced size of the components, with no contribution from interparticle interactions^[13]. Finite-size effects dominate the magnetic behavior of individual nanoparticles, increasing their relevance as the particle size decreases^[12].

Systems of type **B** are exemplified by core-shell morphology ultrafine particles. The presence of a shell helps prevent particle–particle interactions, but generally at the cost of interactions between the core and the shell^[13].

Nanocomposite materials may be classified as type **C**, when two chemically dissimilar materials are combined. In these systems, magnetic particles are distributed throughout a matrix, and the magnetic interactions are determined by the volume fraction of the magnetic particles and the character of the matrix^[13].

Finally, in nanostructures of type **D** a great fraction of the sample volume (can reach 50%) is composed of grain boundaries and interfaces, where the magnetic properties are dominated by these interactions^[13].

^b A ferrofluid is a colloidal suspension of suitably coated magnetite particles in a liquid medium having unusual properties due to the simultaneous fluid mechanic effects and magnetic effects.²⁶ Its widespread applications are in the form of seals to protect high speed CD drives, as rotary shaft seals, for improving performance of audio speakers, in oscillation damping and position sensing, etc.²⁶ There are also promising future biomedical applications of ferrofluids²⁶. Nanoparticles with superparamagnetic properties have great potential to achieve such desirable properties²⁶.

In the case of Fe_3O_4 , the preferred location of Fe^{2+} is decisive as far as the magnetic behavior is concerned^[2, 3]. The distributions of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions between sites may be determined by combinations of thermopower and conductivity^[3]. The octahedral and tetrahedral sublattices are therefore antiparallel and, since the number of octahedral sites is twice the number of tetrahedral sites, a non-compensated magnetic moment occurs, hence its ferromagnetic nature^[2, 3], *i.e.* it maintains remnant magnetization in the absence of any applied field^[2, 27].

In general, Fe_3O_4 ^[1, 4, 8, 16, 28-33] has been extremely studied, and some of their potential applications are already in the market. They have been used for information storage^[14, 16, 21, 22, 28, 34], in magnetic resonance imaging (MRI)^[14, 21, 22, 33], in magnetic refrigeration, in bioprocessing, in medical diagnosis^[14, 22], as carriers for oligonucleotides and biomolecules^[35] in controlled drug delivery^[14, 22, 28, 31, 33, 36], hyperthermia therapy^[22], and as ferrofluids^[1, 14, 16, 21, 22, 28, 30, 32], in industrial processes (*e.g.* printer inks^[1, 31, 36] and coating system^[31, 36]).

Magnetite nanoparticles have been widely studied since they are of biotechnological and biomedical relevance^[28, 37]. They have shown great potential in both *in-vitro* and *in-vivo* biomedical applications^[38]. So far, most *in-vitro* applications have been focused on the ultrasensitive detection and separation of viruses^[38], oligonucleotides^[37, 38], DNA^[37, 38], and proteins^[38]. The *in-vivo* applications of magnetic nanoparticles have been concentrated on tissue repair^[28], cell tagging^[39], tracking and imaging, targeted drug delivery^[28, 37, 38], magnetofection^[28], as well as hyperthermia treatment of cancers^[28, 37, 38, 40].

In order to use iron oxides nanoparticles with human beings^[28, 41] the material must be encapsulated to allow a better biocompatibility and biodegradability, as well as low toxicity^[40, 41].

The use of magnetite nanoparticles in these fields is important. All of these medicinal and technological applications for magnetic iron oxide that the magnetic particle size is within the single domain size range and the overall particle size distribution is narrow so that the particles have uniform physical properties, biodistribution, bioelimination and contrast effects^[1]. For these purposes the mean overall particle size (even when is a core-shell particle) should be below 30 nm^[1].

However, producing particles with the desired size, acceptable size distribution without particle aggregation has constantly been a problem^[1].

1. Importance of the synthesis

In the last decades, research has been devoted to the synthesis of magnetic nanomaterial^[42]. Especially during the last few years, many publications have described efficient synthetic routes to shape-controlled, highly stable, and monodisperse magnetic nanoparticles. Several popular methods including co-precipitation, thermal decomposition and/or reduction, micelle synthesis, hydrothermal synthesis and laser pyrolysis techniques can all be directed at the synthesis of high-quality magnetic nanoparticles^[42].

The physical and chemical properties of magnetite nanoparticles are greatly affected by the synthesis route, and for this reason various approaches have been employed to produce magnetite with expected properties. However, many of these methods need high temperature, expensive and toxic starting materials, complicated procedure and toxic organic solvents^[4].

Co-precipitation

Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles are easy to obtain *via* co-precipitation^[22, 26, 31, 39, 40, 43-53]. For this synthetic route, the concentration of the precursor solution and precipitation rate are the factors that control the particle size in this process^[26]. Moreover, shape and composition of the magnetic nanoparticles would depend on the type of iron salts precursors used (*e.g.* chlorides, sulfates, nitrates). Once the synthetic conditions are fixed, the quality of the magnetite nanoparticles is fully reproducible. This method can be also performed under nitrogen atmosphere^[33, 40, 43, 44, 48, 51, 53-55]. To obtain the reaction product, an aqueous Fe²⁺/Fe³⁺ salt solution in a 2:1 molar ratio is mixed with an aqueous ammonia solution, which is added dropwise with vigorous stirring or under ultrasonic action^[56], to keep the pH of the reaction mixture in the range of 11–12. The resulting Fe₃O₄ nanoparticles size can vary from 5 to 100 nm^[26, 33, 40, 45-55, 57].

The magnetic properties of iron oxide nanoparticles obtained by this method have been profusely studied. The magnetic saturation (M_s) values of magnetite

nanoparticles are found in the range of 30-50 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, which are lower than the bulk value of Fe_3O_4 , 90 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ [26, 42].

Fe_3O_4 aggregate to form clusters through the magnetic interactions or intermolecular interactions, because of the strong magnetic dipole–dipole interactions between the particles as well as the high surface energy of magnetic metal oxide surfaces. Moreover, magnetite particles are simple oxidized into maghemite after their initial formation[42]. Hence, the synthetic method has been improved to avoid these interactions by using organic or inorganic compounds stabilizers. Furthermore, the concentration of it not only allows monodispersity, but may affect the size of the magnetite nanoparticles.

In this mater, systems where soybean lecithin[15] and oleic acid[44] are used as a protective agents in the preparation of magnetite nanoparticles have been reported. The addition of deoxygenated tetramethylammonium hydroxide[54, 58], carboxy-methyl cellulose[49], polyvinylalcohol[42], polyethylene glycol[59], polyurethane[55], poly(vinyl pyrrolidone)[4, 53], poly(acrylic acid)[6], sodium salt of carboxymethyl cellulose[6], and starch[40] also stabilize the electric double layer in aqueous media[54], gives spherical particles of *ca.* 5–13 nm in diameter and superparamagnetic behavior, and magnetic saturation (Ms) at 300 K is *ca.* 40 – 65 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ [4, 6, 15, 42, 44, 49, 54, 58].

On the other hand, if the Fe_3O_4 nanoparticles are treated with FeCl_3 , they show better dispersion, because of the common ion effect, where Fe^{3+} ion was easily adsorbed onto the surface of Fe_3O_4 nanoparticles to form surrounding positively charged (Fe^{3+}) shells[48].

The effects of several organic anions, such as carboxylate and hydroxyl carboxylate ions, on the formation of iron oxides have been studied thoroughly, where the formation of surface complexes requires both deprotonated carboxy and deprotonated α -hydroxy groups[42]. Analytical data shows that the addition of more dispersants correspond to smaller particles. The dispersant molecules covers the surface of the particles with sufficiently dense chains to ensure that the minimum strength of the particle-particle interaction is met, allowing the stabilization of magnetite[55].

Actual anchoring of polymeric dispersants can take place through a variety of mechanisms. One is “anchoring through ionic or acidic/basic groups”, *e.g.* amines, ammonium and quaternary ammonium groups, carboxylic, sulfonic, and phosphoric

acid groups and their salts; and acid sulfate and phosphate ester groups. The polymeric dispersant anchoring groups are absorbed onto the new nuclei of magnetite inhibiting their growth at the same time that restricts the particle-particle interaction during the reaction in the dispersing system.

Thermal decomposition

Thermal decomposition is an alternative method has been developed to synthesize high-quality magnetic nanocrystals^[37]. Monodisperse magnetic nanocrystals with smaller size can be synthesized using organometallic compounds as precursors in high-boiling organic solvents containing stabilizing surfactants^[38]. The organometallic precursors include iron acetylacetonates, $[\text{Fe}(\text{acac})_n]$ ($n = 2, 3$, acac = acetylacetonate), iron cupferronates $[\text{Fe}^x\text{Cup}_x]$ (Cup = N-nitrosophenylhydroxylamine, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}^-$) or carbonyls $(\text{Fe}(\text{CO})_5)^{[37, 38]}$. Fatty acids, oleic acid, and hexadecylamine are often used as surfactants. In principle, the ratios of the starting reagents including organometallic compounds, surfactant, and solvent (*e.g.* 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicosene, 2-pyrrolidone)^[37, 38, 42] are the decisive parameters for the control of the size and morphology of magnetic nanoparticles^[42]. The synthesis can also be performed in 2-pyrrolidone^[37] or hydrazine^[22], which coordinates to the surface of the magnetic nanocrystals. Nanoparticles with sizes adjustable over a wide size range (3-50 nm)^[42] are obtained. Larger particles can be obtained by controlling the quantity of seeds as well as refluxing time^[37].

The reaction temperature, reaction time, as well as aging period may also be crucial for the precise control of size and morphology^[37, 42]. The products of the above-mentioned approaches are organic-soluble^[37].

Hyeon and co-workers used an iron(III) oleate complex to generate particles with sizes that varied in the range of 5-22 nm, depending on the decomposition temperature and aging period. Sequential decomposition of iron oleate complex with iron pentacarbonyl resulted in the formation of iron nanoparticles (6 – 15 nm) that were further oxidized to magnetite^[42].

On the other hand, Fe_3O_4 can be obtained as water-soluble magnetic nanoparticles by using strong polar molecules to modify the magnetic nanoparticles^[37]. This is achieved by transferring an acidic iron(II)/iron(III) salt solution into iron (II,III)-

carbonate, followed by a successive thermal oxidation to iron(II,III)-hydroxide. The size of the particles can be controlled by the thermal reaction velocity and concentration of the iron salts thus, diameters of 20–100 nm were reached^[60]. The obtained particles were stabilized with water soluble polysaccharide- or synthetic polymer derivatives, such as starch. As a result, the magnetic particles can retain their dispersion stability^[60].

The surface of the magnetite nanocrystals could be modified by other functional molecules (*e.g.* amino acid and poly(ethylene glycol)) if they are present during the formation of the Fe₃O₄ nanocrystals. This makes the synthetic approach applicable for producing versatile water-soluble magnetite nanocrystals^[37].

Water-soluble magnetic nanoparticles are preferred for applications in biotechnology. For example water soluble Fe₃O₄ nanocrystals prepared by adding α,ω -dicarboxyl-terminated poly(ethylene glycol) as a surface-capping agent are promising magnetic resonance imaging contrast agents for cancer diagnosis^[42].

The magnetic nanocrystals covalently covered with monocarboxyl-terminated poly(ethylene glycol) (MPEG-COOH) had a 9.8 nm diameter with a narrow size distribution and a highly crystalline nature.

The surface-bound MPEG-COOH allows the magnetite nanocrystals to be soluble in aqueous solution. The water solubility of nanocrystals coated with MPEG is almost pH independent. However, the water solubility of the MPEG-modified magnetite nanocrystals is dependent on the particle size, molecular weight of MPEG-COOH, and the surface coverage of MPEG^[38].

Reverse micelles (or Microemulsion)

A reverse micelle (or microemulsion) is a thermodynamically stable isotropic dispersion of two immiscible liquids, where the microdomain of either or both liquids is stabilized by an interfacial film of surfactant molecules. In water-in-oil microemulsions, the aqueous phase is dispersed as microdroplets (*ca.* 1 – 50 nm in diameter) surrounded by a monolayer of surfactant molecules in the continuous hydrocarbon phase. The size of the reverse micelle is determined by the molar ratio of water to surfactant. By mixing two identical water-in-oil micro-emulsions containing the desired reactants, the microdroplets will continuously collide, coalesce, and break again, and finally a

precipitate forms in the micelles. The subsequent addition of solvent, such as acetone or ethanol, allows the extraction of the precipitate. In this sense, this system is used as a nanoreactor for the formation of nanoparticles^[42]. It should be noticed, that the particle size of the nanoparticles will strongly depend of the surfactant employed, allowing the obtention of material of different compositions and sizes^[22, 61].

Using the reverse micelles technique, Fe₃O₄ nanoparticles can be synthesized in cetyltrimethylammonium bromide, using 1-butanol as the cosurfactant and octane as the oil phase^[42]. The micelles system consisted of dodecylbenzenesulfonate (NaDBS) in xylene, while iron salt precursors were FeCl₂·4H₂O and Fe(NO₃)₃·9H₂O.

For this method, particle size is controlled by varying the relative concentrations of the iron salt and relative amounts of surfactant and solvent^[22]. In general, the magnetic nanoparticles are superparamagnetic at room temperature.

Plenty of research is being devoted to this synthetic method, and even when there has been obtained Fe₃O₄ nanoparticles with the desired properties, there are still several disadvantages when using reverse micelles^[22]. Firstly, extensively agglomerated nanoparticles are often generated^[22]. Secondly, most of the nanoparticles which are obtained by this route were poorly crystalline, because the procedure is usually performed at a relatively low temperature^[22]. Thirdly, the yield of nanoparticles is often very low. In other words, a large amount of solvent is used to synthesize a very small amount of nanoparticles^[22]. And finally, toxic compounds are employed, and magnetite is not always the only reaction product. It is generally accompanied by other iron oxides as by-products.

Sonochemistry

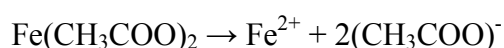
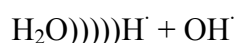
In sonochemistry, the acoustic cavitation, that is, the formation, growth, and implosive collapse of a bubble in an irradiated liquid, generates a transient localized hot spot, with an effective temperature of 5000 K of nanosecond lifetime, allowing mixing of the constituent species in the amorphous phase at an atomic level^[14, 22, 58].

Amorphous iron oxide nanoparticles are prepared by a sonochemical method^[34]. Sonicating synthesis has been used to prepare maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles with octadecyltrihydrosilane (OTHS, CH₃(CH₂)₁₇SiH₃) in heptane^[14] from a solution of

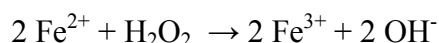
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ in anhydrous decane^[14]. The reaction achieved agglomerated OTHS-coated γ - Fe_2O_3 nanoparticles with overall diameters $< 25 \text{ nm}$ ^[14].

In other cases, Fe_3O_4 nanoparticles are obtained using iron(II)acetate, which is used as the iron oxide precursor^[34]. The particles had a crystalline nature, with a particle size of 10 nm with a minimal extent of agglomeration. The Fe_3O_4 particles showed a superparamagnetic behavior^[34].

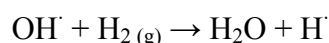
The sonochemical oxidation process can be summarized as follows^[34]:



When the iron oxide precursor is present, the oxidant H_2O_2 thus generated can initiate the oxidation of $\text{Fe}(\text{II})$.



In the presence of an argon and hydrogen atmosphere, the formation of H_2O_2 can be arrested by the scavenging of OH radicals by the hydrogen, thereby yield pure iron oxide nanoparticles in negligible amounts.



Unfortunately, the aggregation of the particles is inherent in the sonochemical technique, since the high velocity of interparticle collisions during the irradiation causes the particle to coalesce^[14].

Hydrothermal Synthesis

Under hydrothermal conditions a nanostructured materials can be formed. The hydrothermal method for synthesizing nanocrystals by a liquid-solid-solution reaction is based on a general phase transfer and separation mechanism occurring at the interfaces of the liquid, solid, and solution phases present during the synthesis (Figure 1-2). Following this strategy, Fe_3O_4 nanoparticles can be prepared with a narrow size distribution and a size *ca.* 9 nm. Hydrothermal reduction takes place when FeCl_3 , ethylene glycol, sodium acetate, and polyethylene glycol, are mixed and heated at 200°C for 8 – 72 h. This way, monodisperse spheres were obtained with tunable sizes in

the range of 200 – 800 nm. In this multicomponent reaction mixtures: ethylene glycol was used as a high-boiling-point reducing agent; sodium acetate as an electrostatic stabilizer, and polyethylene glycol as a surfactant against particle agglomeration. Although the mechanism is not fully clear to date, the multicomponent approach seems to be powerful in directing the formation of desired materials^[42].

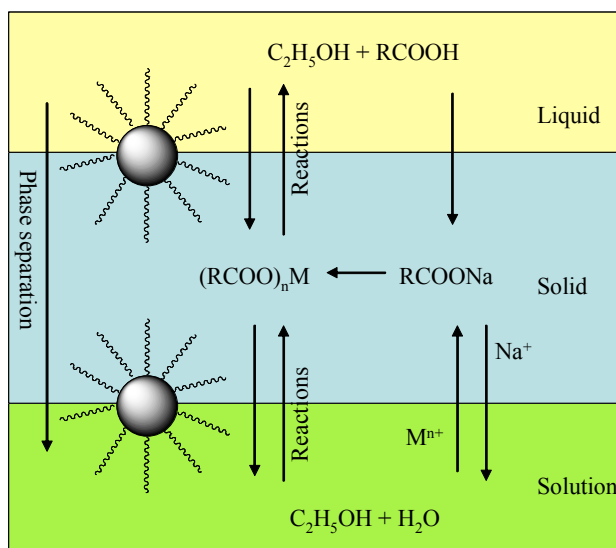


Figure 1-2. Schematic representation of the hydrothermal synthesis of Fe_3O_4 ^[42].

Flame pyrolysis

The synthesis of Fe_3O_4 from $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in iron(III) acetylacetonate by flame pyrolysis process has also been reported^[62]. The burning of iron pentacarbonyl in a free flame forms Fe_3O_4 because of the lack of oxygen. However, the combustion $\text{Fe}(\text{CO})_5$ solution in an oxyhydrogen flame, *au contraire* to the spontaneous combustion in air, resulted in the formation of single-phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Average particle size was of 12 nm, being weakly agglomerated and spherical particles. Analytical data show that a more highly concentrated starting solution results in a significant increase of the particle size^[62].

Structure and size of the resulting iron oxide particles are strongly influenced by the nature of the starting solution, the droplet size, the temperature and the retention time during the process^[62].

2. Problems

Even though highly crystalline and uniformly sized magnetic nanoparticles, can be produced, these synthetic procedures cannot be applied to large-scale and economic production, because they require expensive and often toxic reagents, complicated synthetic steps, and high reaction temperatures^[22].

The advantages and disadvantages of four of the above mentioned synthetic methods are briefly summarized in Table 1-1. In terms of simplicity of the synthesis, co-precipitation is the preferred route. In terms of size and morphology control of the nanoparticles, thermal decomposition seems the best method developed to date. As an alternative, microemulsions can also be used to synthesize monodispersed nanoparticles with various morphologies. However, this method requires a large amount of solvent. Hydrothermal synthesis is a relatively little explored method for the synthesis of magnetic nanoparticles, although it allows the synthesis of high-quality nanoparticles^[42].

Table 1-1. Advantages and disadvantages of four synthetic methods commonly used for the generation of Fe₃O₄.

Synthetic method	Synthesis	Temp. [°C]	Reaction Time	Solvent	Surface-capping agents	Size distribution	Shape control	Yield
Co-precipitation	Very simple, ambient conditions	20-29	minutes	Water	Needed, added during or after reaction	Relatively narrow	Not good	High/s calable
Thermal decomposition	Complex, inert atmosphere	100-320	Hours-days	Organic	Needed, added during reaction	Very narrow	Very good	High/s calable
Microemulsion	Complex, ambient conditions	20-50	hours	Organic	Needed, added during reaction	Relatively narrow	Good	Low
Hydrothermal synthesis	Simple, high pressure	220	Hours ca. days	Water-alcohol	Needed, added during reaction	Very narrow	Very good	medium

3. Electrochemical Synthesis

An electrochemical synthesis is achieved by passing an electric current between two or more electrodes separated by an electrolyte, where the synthesis occurs at the

electrode–electrolyte interface. Several features distinguish the electrosynthesis from other synthetic methods^[63]:

- 1) Electrosynthesis occurs within the electric double layer of the electrode, which has a very high potential gradient of $10^5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. These conditions allow the obtention of products that cannot be generated by the chemical synthesis.
- 2) The product is deposited on the electrode as a thin film or a coating. Furthermore, a solid–liquid interface facilitates the growth of conformal coating on substrates of any shape, especially if a suitably shaped counter electrode is employed to provide uniform polarization.
- 3) Electrochemical synthesis is a low-temperature technique limited by the boiling point of the electrolytes.
- 4) Kinetic control is obtained by controlling the current passed through the cell, while thermodynamic control can be done by choosing the applied cell potential.
- 5) An electrochemical synthesis is an oxidation or a reduction reaction. By changing the applied cell potential, the oxidizing or reducing power can be modified and selected.
- 6) The film composition can be controlled by varying the electrolyte solution composition.
- 7) The experiments are simple to perform and the instruments are inexpensive and readily available.
- 8) The small metal particles of high purity and with control over particle size can be obtained by adjusting the current density or applied potential^[64-66].
- 9) The obtention of small metal particles with control over particle shape and morphology when using of multifunctional ligands, polymers, and surfactants as stabilizers and shape-controllers^[64-66].

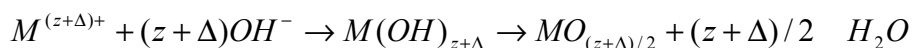
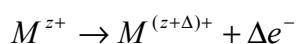
There are, however, some disadvantages. Being an ambient temperature technique, electrosynthesis often leads to poorly ordered products (amorphous impurities) making structural characterization difficult. Furthermore, electrodeposition can only be carried out on conducting substrates^[63].

The nature of the products of an electrosynthetic reaction will depend on the proper choice and combination of a number of reaction variables that can be under direct control, such as^[63, 67]: electrode, composition and nature of the electrolyte, temperature, pH, and electrolyte solution concentration, electrolytic cell, and mode of electrolysis (potentiostatic or galvanostatic, *i.e.* voltage or current density).

Various techniques of electrosynthesis are used with the purpose to obtain the desired product. Cathodic reduction or anodic oxidation leads to single crystals of the product. For example, single crystals of FeV₂O₄, WS₂, Fe₂P, and TiS₂ have been prepared following these techniques^[63].

Cathodic reduction allows the synthesis of unary hydroxides of the s-block (Mg²⁺), p-block (Al³⁺), and d-block (Cr³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺ and Co²⁺) metals^[63]. Cathodic reduction also achieves ternary oxides, like of the perovskite structure (ABO₃), which present a electrical and magnetic properties, *i.e.* BaTiO₃ and lead zirconate titanates (Pb[Zr_xTi_{1-x}]₂O₇ 0 < x < 1)^[63].

Anodic oxidation is a technique where a metal ion in a lower oxidation state is oxidized to a higher oxidation state. In this technique the pH of the electrolyte plays an important role. It has to be of such value that the lower oxidation state of the metal ion is stable while the higher oxidation state readily undergoes hydrolysis to yield the metal oxide or hydroxide^[63].



There are other anodic syntheses where the electrode itself acts as a source for compound formation and undergoes dissolution (or oxidation) during the synthetic process. Examples are the obtention of BaWO₄, SrWO₄, and Sr_{1-x}Ca_xMoO₄, where W (or Mo) electrodes were oxidized. The obtained product possesses very ordered defect-free crystals, with or almost no impurity phases.

The electrochemical synthesis is suitable for obtaining materials of nanometric size. As it was mentioned before, the ratio area/volume in nanoparticles increases, so that the finite size effects manifest, and new optical, chemical, electrical, and mechanical characteristics are evident, which make them attractive for numerous applications.

Formerly, electrochemical processes had been employed in the preparation of controlled deposition of nanostructured particles in aqueous acidic medium, such as Pd and Cu. Hempelmann's^[68] and Penner's^[69] group researched the electrochemical deposition of silver nanocrystallites on atomically smooth graphite basal plane, and Searson and Chien reported the electrochemical deposition of Ni and Co in polycarbonate templates of nanometer-sized pores created by nuclear track etching. Wiley^[70] and Bartlett's^[71] work also contributed to the developments of electrochemical metal deposition technique^[72].

The electrodeposition method, has been known as a mild-conditioned, fast, and easily-controlled route to reduce metal salt into elemental metals. This method has been applied for the synthesis of various metal nanostructures such as nanowires, nanorods, and nanoparticles^[73]. Supported metal particles (such as micro- and nanocrystallites) can be obtained by electrochemical overpotential deposition (OPD) of metals into nanoscopic templates^[69]. Gold-silver iodide heterojunction rods have been prepared following an electrochemical pathway in anodic alumina film hosts by sputtering a layer of silver^[74].

Giersig and Mulvaney have synthesized citrate-stabilized gold colloid particles on the surfaces of carbon-coated grids by electrophoretic deposition^[69].

By potentiostatic pulse method Zoval *et al.*^[69] electrochemically deposited silver nanocrystallites onto the atomically smooth graphite basal plane^[69]. Silver nanoparticles were also obtained by Tang and co-workers^[75] by adsorbing an Ag^+ (AgNO_3) monolayer on a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) with a monolayer of 4-aminophenyl grafted on its surface. Ag nanoparticles were grown through pulsed potentiostatic reduction. Nanoparticles of various sizes, were achieved by repeating the process^[75].

Another template used for electrodeposition of gold or silver is the indium tin oxide (ITO) electrode. The generation of metallic nanostructured materials^[23, 76] of silver and gold^[76] has been achieved, where the particle size depended of the pulse potentials employed^[76].

Schludko and Todorova developed an electrochemical metal deposition method where potentiostatic double-pulse is applied. The short nucleation pulse of high cathodic polarization followed by a much longer growth pulse at low cathodic

overvoltage (particle growth) allows control over electrodeposition of nanoparticles. Following this technique silver nanoparticles structures on ITO substrates were obtained^[77].

Copper cylindrical nanorods were synthesized by electrodeposition, using a surfactant as a template and applying controlled-current^[17]. A sacrificial copper plate anode was the metal source, using as the electrolyte solution the cationic surfactant, hexadecyltrimethylammonium bromide, and as a stabilizer, the cationic cosurfactant, tetrabutylammonium bromide^[17].

With such technique, metal alloys and metal oxides have been deposited as nanoparticulate films^[67], onto substrates, such as Au films on titanium dioxide^[67]. The technique allows diversity in the cluster size; by increasing the deposition time it results in larger particle sizes at higher density^[67].

In general, electrodeposition is performed in a membrane template or at step edges on graphite. Nonetheless, electrochemical synthetic methods based on the use of multifunctional ligands, polymers, and surfactants as the stabilizers and shape-controllers are also being studied^[65].

Reetz and Helbig^[69], work achieved size-selective nanosized transition metal particles electrochemically using ammonium salts as stabilizers for metal clusters in non aqueous medium^[72]. A sacrificial palladium anode was a source^[69] of palladium ions (Pd^{2+}), which migrated to a platinum cathode to be rereduced to palladium metal ad-atoms (Figure 1-3)^[72]. These clusters were trapped and/or stabilized by tetraalkylammonium salts^[72, 78], which also acts as the supporting electrolyte^[23, 66, 69, 78]. Although this method is limited to metal alloy particles, they have clearly demonstrated the powerful potential of such a preparative route^[79].

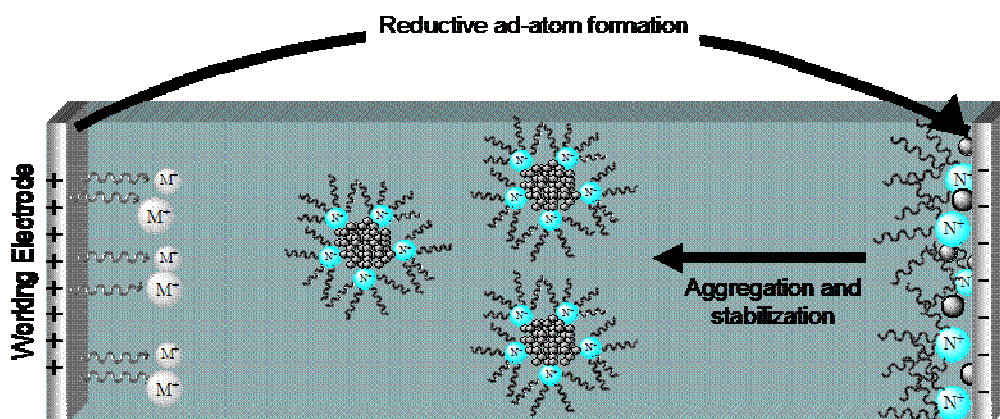


Figure 1-3. Representation of the stabilized palladium nanoparticles.

However, it should be mentioned that in order to achieve palladium, or any other metallic or bimetallic colloids of a certain size, other variables besides on the current density^[72] should be taken in account, such as solvent polarity, current density, charge flow, distance between electrodes and temperature^[72].

Lopez-Quintela's group^[80] achieved silver nanoparticles as well in acetonitrile^[80], by the galvanostatic electrolysis, where the source of silver was a silver sacrificial anode, and the reaction solution had tetrabutylammonium bromide as an electrolyte^[23, 66, 80].

However, in aqueous media, stable and monodisperse metallic nanoparticles with a narrow size distribution, cationic surfactants^[66], like tetraalkylammonium are not suitable^[66], because the synthesis of metal nanoparticles by the direct electroreduction faces the competition of two opposite cathode surface processes: the formation of metal nanoparticles and metal electrodeposition at the cathode, where the latter is usually dominant over the former^[66]. On the other hand, the use of ligands with polyfunctional groups, accelerate the rate of metal particle formation and reduce the rate of metal deposition, protecting the nanoparticles from agglomeration^[66].

Poly(N-vinyl-pyrrolidone), PVP is a good stabilizer and has been used for silver^[64, 66] and gold nanoparticles^[64, 66, 81], which are obtained with high purity and high yields.^[65] The electrochemical synthesis of gold nanoparticles using PVP in an oil-water system has also been performed successfully^[81].

Yu *et al.*^[82] and Mohamed *et al.*^[83] used capping micells to generate electrochemically shape controlled gold nanorods in an aqueous solution. The use of micelles of various shapes allows the change of the size distribution of metal nanorods. On the other hand, high purity Pt particles can be attained with precise particle size control by adjusting current density or applied potential, using the electrochemical reduction of the platinum precursor H_2PtCl_6 ^[23].

Murray succeeded in generating CuO_2 and Ag_2O colloid particles in aqueous medium by the galvanostatic method^[78], while Starwicks also obtained Ag nanoparticles in organic solvents^[84] in a similar manner.

Electrochemical deposition with alternating current circuit (EDACC) method is employed for preparing metal or alloy sulfide nanoparticles^[85]. In the obtention of ZnS, Na_2S was used as the electrolyte solution, and Zn metal filaments were used as electrodes. The arc discharge sparking at the interface provoked that both electrodes were melted due to the strong exothermic reaction, and white ZnS nanoparticles appeared^[85].

Li *et al.*^[86] successfully prepared by the galvanostatic method $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ by adjusting the applied current density using as a sacrificial anode copper plate^[86].

GaAs orthorhombic phase nanoparticles were synthesized by electrodeposition method using as a substrate an indium tin oxide (ITO)-coated glass. The cathodic deposition of GaAs takes place at constant current densities^[87].

Spherical shaped Cu nanoparticles have been obtained by direct electrochemical reduction of CuO nanoparticles at a constant applied potential^[88].

Based on the fact that metallic nanoparticles can be obtained electrochemically by anodic oxidation, followed by cathodic reduction, it is possible to envision the generation of metallic oxides.

Several research groups have reported the conditions under which Fe_3O_4 is obtained. Nasrazadani and Raman^[89] reported the formation and transformation of magnetite when steel surfaces were continuously subdued to fast rusting conditions^[89]. However, under drying conditions in which electrochemical oxidation occurred on the electrodes, magnetite was converted to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and finally to FeOOH ^[36]. Studies showed that magnetite formed due to the lack of electrochemical oxidation conditions or activation energy for spontaneous oxidation in air^[89]. Barrado's *et al.* electrochemical

research revealed the behavior of iron ferrite using carbon electrodes. It was found that magnetic ferrite was obtained under highly basic conditions^[36].

Pascal *et al.*^[79] developed an electrochemical method to synthesize maghemite magnetic nanoparticles ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) in an organic medium (N, N-dimethylformamide:water 95:5), using a sacrificial iron anode, as the iron cation source and varying the applied current density. The anodic oxidation of water present in solution generates reactive oxygen species that complexes the metal cations (Fe^{3+}) to give the corresponding metal oxide. The co-generation of Fe^{2+} ions could also occur, but these are oxidized *in situ* by the co-produced oxygen species^[79]. $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ particle size and particle dispersity was controlled by adjusting the imposed current density; while the electrolyte and stabilizer, tetraoctylammonium bromide is absorbed on the particle, preventing its aggregation^[79]. These phenomena are due to the thickness of the Helmholtz layer and the high diffusion rates, resulting in a limited agglomeration before stabilization (Figure 1-4)^[79]. The particles generated were below 10 nm in diameter. Hence, the product showed a superparamagnetic behavior^[79].

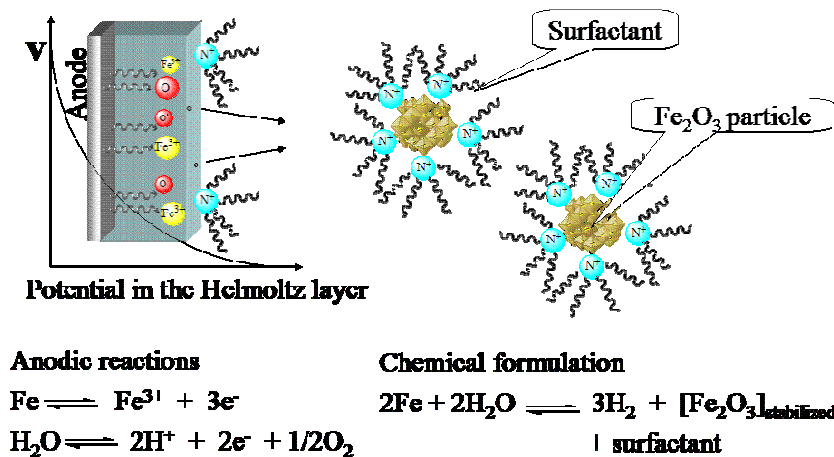


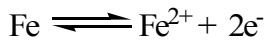
Figure 1-4. Formation of stabilized Fe_2O_3 nanoparticles

The EDACC method was used to prepare Fe_3O_4 ultrafine powders using alternating-current^[30]. Two metallic iron filaments are the electrodes, where submerged in a NaCl (or KCl) solution a distance between them of about 3 cm^[30]. A constant voltage of 100 V was applied, provoking the electrodes to melt due to the strong exothermal conditions, and producing an iron colloid. The active iron colloid quickly oxidizes to Fe^{2+} to form $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in the aqueous solution (pH 7) and continues to be

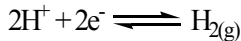
oxidized into $\text{Fe}(\text{OH})_3^{[30]}$. The electrolysis also generates $\text{H}_{2(\text{s})}$ which reduces partially Fe^{3+} and hydrolysis the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ to give as a final product $\text{Fe}_3\text{O}_4^{[30]}$.

The production of ferromagnetic magnetite (Fe_3O_4) by electrochemical galvanic coagulation in an aqueous medium was carried out by Tsouris's group^[32]. The system consisted of a sacrificial carbon steel electrode submerged in a temperature-controlled (30 – 90°C) electrolytic NaCl solution, and a voltage between 5–30 volts was applied^[32]. The product had a spherical shape with a diameter of approximately 100 nm^[32]. Experimental and analytical data revealed that total iron concentration of the magnetite particles depends of the solution conductivity or the separation distance between the electrodes^[32].

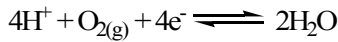
During the electrochemical process, the anode released ferrous ions (Fe^{2+}) are released into the solution:



At the cathode, hydrogen gas is formed,

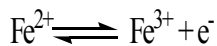


If there is oxygen in the solution, another cathodic reaction produces water,

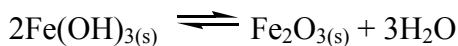


In both cathodic reactions H^+ is consumed, which increases the medium's pH value.

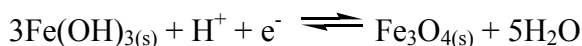
Since the reaction solutions were not deoxygenated, then Fe^{2+} is oxidized to Fe^{3+} ,



In basic solutions, the formation of $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ is promoted, a hydroxide that is not soluble at pH values higher than five, and dehydrates to give $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ (Figure 1-5)



Most ferrous ions in the medium have been oxidized to ferric ions; and after applying 10 min of reaction time, the concentration of ferric ions is higher than that of ferrous ions, promoting the generation of ferric hydroxide. However, under low-pH condition, the ferric hydroxide is reduced to form magnetite at the anode^[36], Figure 1-5.



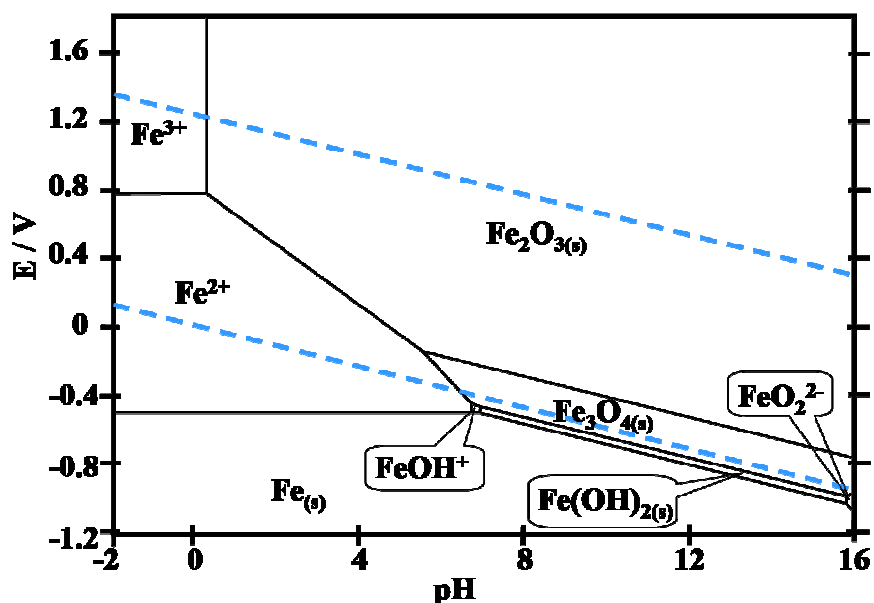


Figure 1-5. E vs. pH Pourbaix iron diagram^[90].

Tsouris's group stated that current density is an important feature for the generation of Fe_3O_4 . However, there are other factors that have influence in the iron concentration and magnetic susceptibility, *e.g.* both increase with higher temperature, voltage, and solution conductivity^[36]. It was observed that when the reaction was performed in NaCl solution, pure Fe_3O_4 was formed. Yet, in the presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} , the reaction results in the precipitation or incorporation of them into the particles. Furthermore, when ions such as Cu^{2+} were present, Cu_2O seeded with Fe_3O_4 particles. The reactions performed with CuCl_2 achieved particles of lower magnetic susceptibilities than the ones generated when MgCl_2 or CaCl_2 was used. This may be due to the basic pH solution, a consequence from the formation of Cu_2O , leading to unfavorable conditions for magnetite formation.

This was also observed by Boyd *et al.*^[91]. Metal ions which form insoluble hydroxides and anions which can interact with ferrous and/or ferric ions through complexation or precipitation, for example, impede *in situ* ferrite formation^[36].

Franger *et al.* also electrochemically synthesized pure, homogeneous, nano-sized particles of magnetite, using a stainless steel pellet as a sacrificial electrode (WE)^[92]. The reaction was performed with the electrolyte solution pH adjusted at 10. Different aqueous electrolytes were studied for the electrosynthesis of magnetite: NaCl, Na_2SO_4 , NaSCN, and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ^[92]. A constant current was applied, and as a response, the WE

potential increased due to solid formation of iron(III) oxyhydroxide (lepidocrocite) particles at the iron metal surface. Parallel to this reaction, the generation of $H_{2(g)}$ took place on the counter electrode (Pt wire)^[92]. Diffusion of $H_{2(s)}$ allows the partial reduction of iron (III) oxyhydroxide particles formed at the WE^[92] giving Fe_3O_4 as a final product^[92]. Particle size was between 45 and 80 nm, and it is determined by the electrolyte used. Analytical data threw to the conclusion that the synthesis of Fe_3O_4 depends of where the counter electrode is placed, because diffusion of $H_{2(g)}$ ^[92].

4. References

1. S. Sun, US 6,962,685 B2, 2005
2. M.-P. Pileni. Adv. Funct. Mater, **11** (2001) 323
3. R.J. Harrison and A. Putins. Am. Miner., **80** (1995) 213
4. J. Wan, G. Tang, Y. Qian. Appl. Phys. A, **86** (2007) 261
5. Y. Konishi, T. Kawamura, S. Asai. Ind. Eng. Chem. Res., **32** (1993) 2888
6. M. Thakur, K. De, S. Giri. J. Phys.: Condens. Matter., **18** (2006) 9090
7. I. Leonov, A.N. Yaresko, V.N. Antonov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov. Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 146404_1
8. N. Watanabe, J. Morais, S.B.B. Accione, Â. Morrone, J.E. Schmidt, M.C.M. Alves. J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 4013
9. D. Carlier, C. Terrier, C. Arm, J.-P. Ansermet. Electrochemical and Solid-State Letters, **8** (2005) C43
10. G. Royal Society of Chemistry: London, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry: Research Triangle Park, US (NY), 1997
11. D.J. Huang, C.F. Chang, H.-T. Jeng, G.Y. Guo, H.-J. Lin, W.B. Wu, H.C. Ku, A. Fujimori, Y. Takahashi, C.T. Chen. Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 077204_1
12. X. Batlle and A. Labarta. J. Phys. D: Appl. Phys., **35** (2002) R15
13. D.L. Leslie-Pelecky and R.D. Rieke. Chem. Mater., **8** (1996) 1770
14. K.V.P.M. Shafi, A. Ulman, A. Dyal, X. Yan, N.-L. Yang, C. Estournès, L. Fournès, A. Wattiaux, H. White, M. Rafailovich. Chem. Mater., **14** (2002) 1778
15. T. Li, Y. Deng, X. Song, Z. Jin, Y. Zhang. Bull. Korean Chem. Soc., **24** (2003) 957
16. O. Crisan, M. Angelakeris, N.K. Flevaris, G. Filoti. J. Optoelect. Adv. Mat., **5** (2003) 959
17. X. Yang, S. Chen, S. Zhao, D. Li, H. Ma. J. Serb. Chem. Soc., **68** (2003) 843
18. S. Morup and E. Tronc. Phys. Rev. Lett., **72** (1994) 3278

19. T. Uemura and S. Kitagawa. J. Am. Chem. Soc., **125** (2003) 7814
20. A. Hernando, J.d.l. Venta, B. Sampedro, E.F. Pinel, J.M. Merino, P. Crespo, M.L. Ruiz-González, M.A. García, J.M.G.-. Calbet. *Magnetic properties of metallic nanoparticles*. in *NanoSpain*. 2005. Barcelona, Spain
21. S.-J. Lee, J.-R. Jeong, S.-C. Shin, J.-C. Kim, J.-D. Kim. J. Magn. Magn. Mater., **282** (2004) 147
22. Y. Lee, J. Lee, C.J. Bae, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-H. Park, T. Hyeon. Adv. Funct. Mater., **15** (2005) 503
23. M. Zhou, S. Chen, H. Ren, L. Wu, S. Zhao. Physica E, **27** (2005) 341
24. G. Xi, C. Wang, X. Wang. Eur. J. Inorg. Chem., **2008** (2008) 425
25. D. Caruntu, G. Caruntu, C.J. O'Connor. J. Phys. D: Appl. Phys., **40** (2007) 5801
26. D. Thapa, V.R. Palkar, M.B. Kurup, S.K. Malik. Mat. Lett., **58** (2004) 2692
27. F. Johnson, A. Hsaio, C. Ashe, D. Laughlin, D. Lambeth, M.E. McHenry. *Magnetic Nanocomposite Materials for High Temperature Applications*. in *IEEE-NANO 2001*. 2001. Maui, HI, USA
28. C. Lang, D. Schöler, D. Faivre. Macromol. Biosci., **7** (2007) 144
29. T. Brezesinski, M. Groenewolt, M. Antonietti, B. Smarsly. Angew. Chem. Int. Ed., **45** (2006) 781
30. C.Y. Wang, G.M. Zhu, Z.Y. Chen, Z.G. Lin. Mat. Res. Bull., **37** (2002) 2525
31. S. Franger, P. Berthet, O. Dragos, R. Baddour-Hadjean, P. Bonville, J. Berthon. J. Nanopart. Res., **9** (2007) 389
32. C. Tsouris, D.W. DePaoli, J.T. Shor, US 6,179,987 B1, 2001
33. P.A. Dresco, V.S. Zaitsev, R.J. Gambino, B. Chu. Langmuir, **15** (1999) 1945
34. R. Vijayakumar, Y. Koltypin, I. Felner, A. Gedanken. Mater. Sci. Eng. A, **286** (2000) 101
35. S. Rudershausen, C. Grüttner, M. Frank, J. Teller, F. Westphal. European Cells and Materials, **3** (2002) 81
36. T.-Y. Ying, S. Yiacoumi, C. Tsouris. J. Dispersion Sci. Tech., **23** (2002) 569

37. Z. Li, H. Chen, H. Bao, M. Gao. Chem. Mater., **16** (2004) 1391
38. Z. Li, L. Wei, M. Gao, H. LEi. Adv. Mater., **17** (2005) 1001.1005
39. S.H. Gee, Y.K. Hong, D.W. Erickson, M.H. Park, J.C. Sur. J. Appl. Phys., **93** (2003) 7560
40. D.K. Kim, W. Voit, W. Zapka, B. Bjelke, M. Muhammed, K.V. Rao. *Biomedical application of ferrofluids containing magnetite nanoparticles. in Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001. San Francisco, California, U.S.A.
41. S.-J. Lee, J.-R. Jeong, S.-C. Shin, J.-C. Kim, Y.-H. Chang, Y.-M. Chang, J.-D. Kim. J. Magn. Magn. Mater., **272-276** (2004) 2432
42. A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth. Angew. Chem. Int. Ed., **46** (2007) 1222
43. T. Kawaguchi, T. Hanaichi, M. Hasegawa, S. Maruno. J. Mater. Sci.: Mater. Med., **12** (2001) 121
44. Z. Wang, H. Guo, Y. Yu, N. He. J. Magn. Magn. Mater., **302** (2006) 397
45. M. Yamura, R.L. Camilo, L.S. Rodrigues, T.R. Perin, E. Junior Hauy, E. Moura, B.Z. Santos, L.Y. Wada, F.C. Ribeiro, *Synthesis, characterization and performance of magnetic nanoparticles.* 2000-2001, Chemical and Environmental Technology Center, IPEN-CNEN/SP: Sao Paulo, Brazil. p. 1.
46. J.L. Wilson, Master in Science, University of South Florida, 2004
47. Z. Zhang and M. Wan. Synth. Met., **132** (2003) 205
48. A. Chen, H. Wang, B. Zhao, X. Li. Synth. Met., **139** (2003) 411
49. P. Sipos. Rom. Rep. Phys., **58** (2006) 269
50. P.Y.L. Rodríguez, M.M. Montaya, S.Y.C. Bernal, M.A.G. Navarro, M.H. Rivera, V.G. González. Ingenierías, **VIII** (2005) 47
51. Y. Wu, S. Xing, S. Jing, T. Zhou, C. Zhou. Polym. Bull., **59** (2007) 227
52. S.G. Starodoubtsev, E.V. Saenko, A.R. Khokhlov, V.V. Vokov, K.A. Dembo, V.V. Klechkovskaya, E.V. Shtykova, I.S. Zanaevskina. Microelec. Eng., **69** (2003) 324
53. G. Qiu, Q. Wang, M. Nie. Macromol. Mater. Eng., **291** (2006) 68
54. J. Tang, M. Myers, K.A. Bosnick, L.E. Brus. J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 7501

55. C.-N. Shauo and C.-G. Chao. Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 5746
56. A. Dey, A. De, S.K. De. J. Phys. Condens. Matter., **17** (2005) 5895
57. X. Liu, Y. Guan, Z. Ma, H. Liu. Langmuir, **20** (2004) 10278
58. F.-Y. Cheng, C.-H. Su, Y.-S. Yang, C.-S. Yeh, C.-Y. Tsai, C.-L. Wu, M.-T. Wu, D.-B. Shieh. Biomaterials, **26** (2005) 729
59. J. Deng, X. Ding, W. Zhang, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li, A.S.C. Chan. Polymer, **43** (2002) 2179
60. C. Bergemann, D. Müller-Schulte, J. Oster, L.à. Brassard, A.S. Lübbe. J. Magn. Mater., **194** (1999) 45
61. I.R. Roselló, *Synthesis of nanoparticles*: Alicante, Spain. p. 8.
62. S. Grimm, M. Schultz, S. Barth, R. Müller. J. Mater. Sci., **32** (1997) 1083
63. G.H.A. Therese and P.V. Kamath. Chem. Mater., **12** (2000) 1195
64. B. Yin, H. Ma, S. Wang, S. Chen. J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 8898
65. S. Huang, H. Ma, X. Zhang, F. Yong, X. Feng, W. Pan, X. Wang, Y. Wang, S. Chen. J. Phys. Chem. B, **109** (2005) 19823
66. H. Ma, B. Yin, S. Wang, Y. Jiao, W. Pan, S. Huang, S. Chen, F. Meng. Chem. Phys. Chem., **5** (2004) 68
67. S.-H. Baeck, T.F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarscstein, E.W. McFarland. Meas. Sci. Technol., **16** (2005) 54
68. H. Natter and R. Hempelmann. J. Phys. Chem., **100** (1996) 19525
69. J.V. Zoval, R.M. Stiger, P.R. Biernacki, R.M. Penner. J. Phys. Chem., **100** (1996) 837
70. L. Xu, W.L. Zhou, C. Frommen, R.H. Baughan, A.A. Zakhidov, L.M. Malinski, J.-Q. Wang, J.B. Wiley. Chem. Commun., (2000)
71. P.N. Bartlett, P.R. Birkin, M.A. Ghanem. Chem. Commun., (2000) 1671
72. M.T. Reetz, M. Winter, R. Breinbauer, T. Thurn-Albrecht, W. Vogel. Chem. Eur. J., **7** (2001) 1084
73. P. Zhang and T.K. Sham. Appl. Phys. Lett., **82** (2003) 1778

74. M. El-Kouedi, M.L. Sandroch, C.J. Seugling, J. Colby A. Foss. Chem. Mater., **10** (1998) 3287
75. Z. Tang, S. Liu, S. Dong, E. Wang. J. Electroanal. Chem., **502** (2001) 146
76. W. Plieth, H. Dietz, A. Anders, G. Sandmann, A. Meixner, M. Weber, H. Knepe. Surf. Sci., **597** (2005) 119
77. M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Knepe, A. Meixner, W. Plieth. Electrochim. Acta, **48** (2002) 377
78. B.J. Murray, Q. Li, J.T. Newberg, E.J. Menke, J.C. Hemminger, R.M. Penner. Nano Lett., **5** (2005) 2319
79. C. Pascal, J.L. Pascal, F. Favier, M.L.E. Moubtassim, C. Payen. Chem. Mater., **11** (1999) 141
80. L. Rodríguez-Sánchez, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela. J. Phys. Chem. B, **104** (2000) 9683
81. H. Ma, S. Huang, X. Feng, X. Zhang, F. Tian, F. Yong, W. Pan, Y. Wang, S. Chen. Chem. Phys. Chem., **7** (2006) 333
82. Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C.R.C. Wang. Phys. Chem. B., **101** (1997) 6661
83. M.B. Mohamed, K.Z. Ismail, S. Link, M.A. El-Sayed. J. Phys. Chem. B, **102** (1998) 9370
84. M. Starowicz, B. Stypula, J. Banás. Electrochem. Comm., **8** (2006) 227
85. C.Y. Wang, Y. Zhou, Y.R. Zhu, H.J. Liu, Z.Y. Chen. Mat. Res. Bull., **35** (2000) 1463
86. J. Li, L. Liu, Y. Yu, Y. Tang, H. Li, F. Du. Electrochem. Comm., **6** (2004) 940
87. J. Nayak and S.N. Sahu. Appl. Surf. Sci., **229** (2004) 97
88. W.-K. Han, J.-W. Choi, G.-H. Hwang, S.-J. Hong, J.-S. Lee, S.-G. Kang. Appl. Surf. Sci., **252** (2006) 2832
89. S. Nasrazadani and A. Raman. Corrosion, **49** (1993) 294
90. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.*, National Association of Corrosion Engineers, 1974

91. T.E. Boyd, M.Y. Price, R.L. Kochen. 1985, Rockwell International, Rocky Flats Plant: Golden, CO.
92. S. Franger, P. Berthet, J. Berthon. J. Solid State Electrochem., **8** (2004) 218

"The beginning is the most important part of the work'."

Plato

Capítulo 2 Experimental

1. Electrosíntesis de nanopartículas

La electrosíntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 se llevó a cabo en una celda electroquímica de tres bocas con una capacidad de volumen de 150 mL (Figura 2-1).

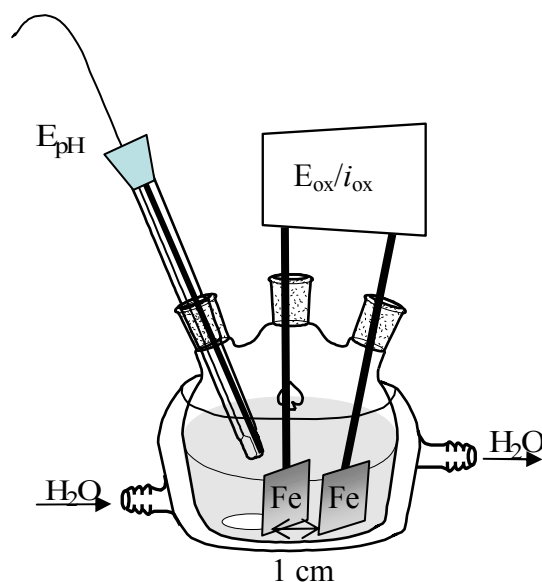


Figura 2-1. Representación esquemática de la celda electroquímica empleada para la síntesis de Fe_3O_4 .

Como electrodo de trabajo, se empleó una lámina de hierro con un área de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ (Goodfellow, 99.5% pureza, y de 0.20 mm de grosor), el cual fue pulido con

alúmina de 0.3 y 0.05 μm , hasta alcanzar la terminación espejo. El electrodo era después lavado con agua MilliQ con asistencia de ultrasonido (Ultrasonic Cleaner N-Essler Branson 200). Finalmente, la lámina de Fe era secada con cetona. Dado que el electrodo de trabajo es un electrodo de sacrificio, en cada experiencia se empleaba un electrodo nuevo.

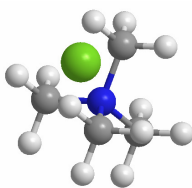
Como contraelectrodo, se empleó el mismo material que el electrodo de trabajo, una lámina de hierro con un área geométrica de $6 \times 1 \text{ cm}^2$ (Goodfellow, 99.5% pureza, y de 0.20 mm de grosor), el cual sólo era lavado con agua MilliQ con asistencia de ultrasonidos (Ultrasonic Cleaner N-Essler Branson 200) y secado con cetona antes de ser empleado en cada experiencia.

La distancia entre los electrodos de trabajo y contraelectrodo fue fijada a un centímetro. Para estas experiencias, el empleo de un electrodo de referencia era irrelevante, dado que el electrodo de trabajo era un electrodo de sacrificio.

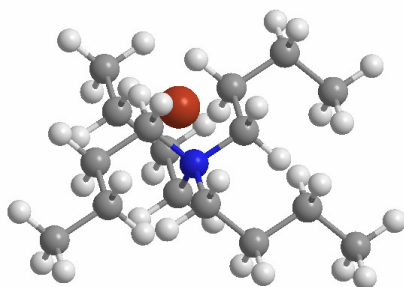
La temperatura de reacción fue ajustada empleando un termostato Julabo F12 a 25, 60 y 90°C.

El pH de la disolución fue **registrado** con un electrodo Crison 52-09 y un pHmetro Crison micorpH 200 durante la electrosíntesis. El electrodo fue colocado tan cerca del electrodo de trabajo y contraelectrodo como fue posible. La reacción se llevó a cabo bajo agitación durante todo el tiempo de reacción, con el fin disipar en toda la disolución el material generado y que no quedara confinado al espacio entre los electrodos. **Esto permitía además la homogeneización del pH en la disolución. El tiempo de reacción fue de 1800 segundos.**

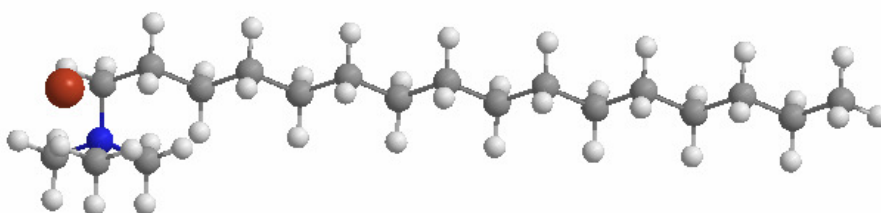
Un volumen de 25 mL del electrolito soporte fue empleado durante cada electrosíntesis, volumen que cubría en su totalidad el electrodo de trabajo. Los electrolitos soportes empleados fueron: cloruro de tetrametilamonio (Me_4NCl) 0.04 M (Merck, 98%), bromuro de tetrabutilamonio (${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$) 0.04 M (Fluka, 98%), y bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$) 0.04 M (Sigma, 98%). En los tres casos se trata de sales amoniacaes que se emplean generalmente como tensoactivos catiónicos. La diferencia más marcada entre los tres tensoactivos es el tamaño de las cadenas alquílicas. En la Figura 2-2 se presentan las estructuras de las tres moléculas.



Me_4NCl



${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$



$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$

Figura 2-2. Representación tridimensional de los tres tensoactivos amoniacaes empleados como electrolitos soportes.

La electrosíntesis de Fe_3O_4 se realizó variando la densidad de corriente (i) desde 10 hasta $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ o bien el potencial de oxidación (E_{ox}) desde 1 hasta 10 V. Tanto las cronoamperometrías como las cronopotenciometrías fueron realizadas con un potenciostato/galvanostato Amel 549 y registrados en un registrador LINSEIS LY 16100-11.

Durante la reacción electroquímica, ya fuera empleando la técnica de cronoamperometría o la cronopotenciometría, se observó un cambio visual en la coloración del electrolito soporte. En el tiempo cero de reacción, la disolución era incolora. Sin embargo al aplicar i y/o E_{ox} , la disolución se tornaba roja casi instantáneamente, cambiando a color negro transcurridos unos momentos de reacción.

Terminado el tiempo de reacción, se obtenía un precipitado negro, dejando un sobrenadante incoloro.

La disolución fue centrifugada a 5000 R.P.M. (centrífuga Emas), para recuperar todo el material sólido, el cual se dejó secar en la estufa durante 24 horas a 60°C.

Dependiendo de la i y/o E_{ox} aplicado, se obtenían diferentes cantidades del material sólido. La Tabla 2-1 y 1-2 muestran los valores de rendimiento de la reacción para los a diferentes valores de i y E_{ox} .

Tabla 2-1. Valores de corriente total (I) a los que se llevaron a cabo las reacciones de electrosíntesis.

Electrolito	I (mA)	W_i (g Fe)	W_f (g Fe)	$W_i - W_f$ (g)	masa Fe_3O_4 (g)	Masa Fe_3O_4 Teórico (g)	Porcentaje rendimiento
Me_4NCl	20	0.5976	0.592	0.0056	0.0028	0.0077	36.24
	40	0.6681	0.6579	0.0102	0.0104	0.0141	73.90
	80	1.2854	1.2679	0.0175	0.0219	0.0242	90.70
	100	1.1139	1.06	0.0539	0.0701	0.0744	94.26
	200	0.99	0.8806	0.1094	0.1454	0.1509	96.33
	300	1.054	0.9127	0.1413	0.1864	0.1950	95.61
	400	1.2757	1.2683	0.0074	0.01	0.0102	97.94
	800	1.2962	0.8944	0.4018	0.4569	0.5544	82.41
nBu_4NBr	40	1.1948	1.174	0.0208	0.0224	0.0287	78.05
	100	1.176	1.1242	0.0518	0.067	0.0715	93.74
	200	1.0990	1.0042	0.0948	0.1192	0.1310	90.98
	300	1.0558	0.9372	0.1186	0.1476	0.1639	90.05
	400	1.2251	1.0974	0.1277	0.1588	0.1765	89.97
$C_{16}H_{33}Me_3NBr$	20	0.8855	0.8752	0.0103	0.0118	0.0142	83.03
	40	0.9936	0.973	0.0206	0.0267	0.0284	93.94
	100	0.9465	0.9980	0.0515	0.0666	0.0711	93.73
	200	1.0073	0.9367	0.0706	0.0945	0.0974	97.01
	400	0.9544	0.8758	0.0786	0.1057	0.1085	97.46

Tabla 2-2. Valores de potencial (E) a los que se llevaron a cabo las reacciones de electrosíntesis.

Electrolito	E (V)	W _i (g Fe)	W _f (g Fe)	W _i – W _f (g)	masa Fe ₃ O ₄ (g)	masa Fe ₃ O ₄ Teórico (g)	Porcentaje rendimiento
Me ₄ NCl	1	0.72	0.7173	0.0027	0.0020	0.0037	54.05
	3	0.9805	0.9616	0.0189	0.0254	0.0261	97.40
	5	1.0945	1.0668	0.0277	0.0338	0.0382	88.44
	7	1.0454	1.0109	0.0345	0.0425	0.0476	89.28
	10	1.0599	1.0182	0.0417	0.0525	0.0575	91.25
ⁿ Bu ₄ NBr	1	1.1101	1.1058	0.0043	0.0029	0.0059	48.88
	3	1.2232	1.2116	0.0116	0.016	0.0160	99.97
	5	1.0986	1.0524	0.0462	0.045	0.0637	70.59
	10	1.021	0.98	0.041	0.0498	0.0566	88.03
C ₁₆ H ₃₃ Me ₃ NBr	1	0.9029	0.8995	0.0034		0.0047	0
	2	0.9882	0.9791	0.0091	0.008	0.0126	63.71
	3	1.1568	1.1401	0.0167	0.0221	0.0230	95.91
	5	1.1374	1.109	0.0284	0.0379	0.0392	96.72
	7	1.0312	1.0102	0.021	0.0279	0.0290	96.29

2. Síntesis de composites Fe₃O₄/Ppy

Se preparó una suspensión coloidal de magnetita que contenía el 10% (0.0341 g Fe₃O₄) o el 2% (0.0067 g Fe₃O₄) del óxido de hierro con respecto al monómero, en este caso, pirrol (Sigma-Aldrich, 98 %). La concentración de pirrol en la suspensión coloidal acuosa fue de 0.1 M.

La suspensión fue sometida a ultrasonidos por un tiempo de 1800 segundos, mientras se le añadían 65 mL de FeCl₃·6H₂O 1.0 M. Durante la reacción, la coloración de la disolución pasó de incoloro a negro. **Un esquema del sistema empleado se muestra en la Figura 2-3.**

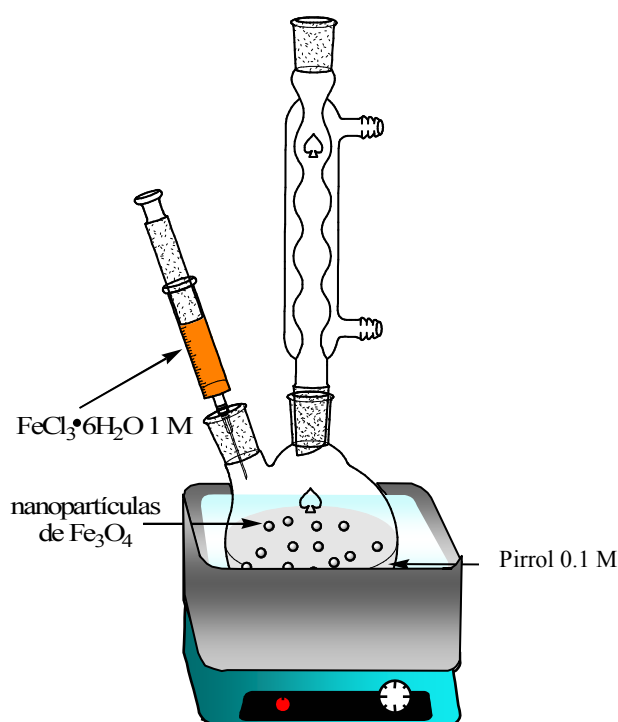


Figura 2-3. Representación esquemática del sistema empleado para sintetizar el composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$.

La disolución resultante fue centrifugada durante 5 minutos a 5000 R.P.M.. El sobrenadante amarillo fue desechado, mientras que el sólido fue recuperado y lavado con agua MilliQ. El procedimiento se repitió 5 veces o hasta que el color del sobrenadante era incoloro. El material sintetizado fue secado en la estufa a una temperatura de 60°C durante 24 horas.

3. *Síntesis de nanopartículas con azul de metileno*

El procedimiento que se siguió para la electrosíntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 en presencia de azul de metileno (AM) (Merck, 99%), fue muy similar a la antes descrita.

Para este caso en particular se emplearon dos disoluciones como electrolitos soportes, 1) AM 1×10^{-3} M y 2) AM 1×10^{-3} M en $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ 0.04 M. La coloración de ambas disoluciones fue azul. El volumen empleado durante la reacción fue de 25 mL de disolución.

La electrosíntesis de Fe_3O_4 se realizó en un tiempo de reacción de 1800 segundos con una temperatura fijada en 60°C . Sólo se realizaron experiencias de cronopotenciometría, aplicándose en todos los casos $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Al finalizar las experiencias, la disolución junto con el producto de reacción fue centrifugada a 5000 R.P.M. para recuperar todo el material sólido, desechando el sobrenadante. El producto de reacción se dejó secar a 60°C en la estufa durante 24 horas.

4. Transitorios de corriente

La electrosíntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 se llevó a cabo en una celda electroquímica de tres bocas con una capacidad de volumen de 50 mL.

Para llevar a cabo los transitorios de corriente se utilizó como electrodo de trabajo una lámina circular de hierro con un área de 0.785 cm^2 (Goodfellow, 99.5% pureza, y de 0.20 mm de grosor), el cual fue pulido con alúmina de 0.3 y $0.05 \mu\text{m}$, hasta alcanzar la terminación espejo. El electrodo era después lavado con agua MilliQ con asistencia de ultrasonidos (Ultrasonic Cleaner N-Essler Branson 200). Finalmente, la lámina de Fe era secada con acetona. Después de cada experiencia, el electrodo era nuevamente pulido hasta alcanzar la terminación de espejo, y empleado nuevamente.

Como contraelectrodo, se empleó una placa de platino de área geométrica de $25 \times 25 \text{ mm}^2$ (ADVENT, 99.99% pureza, y de 0.25 mm de grosor), el cual sólo era lavado con HNO_3 0.1 M y agua MilliQ con asistencia de ultrasonido (Ultrasonic Cleaner N-Essler Branson 200) y secado con acetona antes de ser empleado en cada experiencia.

La distancia entre los electrodos de trabajo y contraelectrodo fue fijada a un centímetro. Para estas experiencias, tampoco fue necesario emplear un electrodo de referencia.

La reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente, con un tiempo de reacción de 1800 segundos.

Los transitorios de corriente se realizaron a varios E_{ox} desde -100 mV hasta 1000 mV. Las cronopotenciometrías fueron realizadas con un potenciostato/galvanostato AMEL 549 y registrados en un registrador LINSEIS LY 16100-11.

5. Obtención de los espectros SNIFTIRS

El análisis de la oxidación de hierro a bajos potenciales y bajas corrientes se realizó empleando una celda acoplada a un FT-IR se llevó a cabo en una celda electroquímica de tres bocas como se muestra en la Figura 2-4.

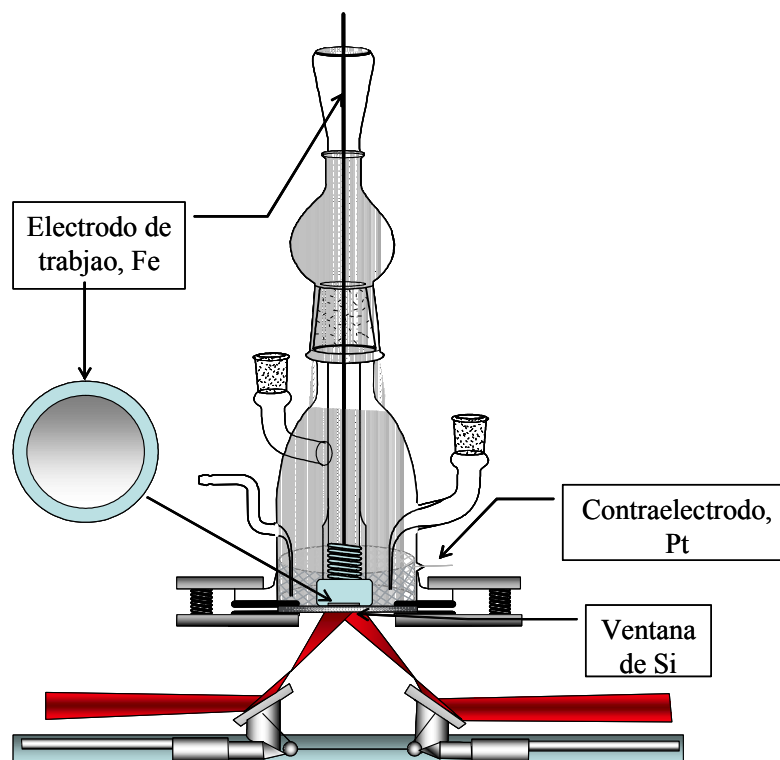


Figura 2-4. Representación esquemática de la celda electroquímica acoplada a FT-IR empleada para la realización de los experimentos.

Como electrodo de trabajo, se empleó un disco de hierro con un área de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ (Goodfellow, 99.5% pureza, y de 0.20 mm de grosor). Una de sus caras fue pegado a un vástago de teflón® con resina epóxica, para permitir un buen ajuste cuando el electrodo fuera empujado contra la ventana transparente de infrarrojo de la celda electroquímica. La otra cara del electrodo fue pulida con alúmina de 0.3 y $0.05 \mu\text{m}$, hasta alcanzar la terminación espejo. El electrodo era después lavado con agua MilliQ con asistencia de ultrasonidos (UltraSonic Bath Model 3510 MT). Finalmente, la lámina de Fe era secada con acetona.

Como contraelectrodo, se empleó una red de platino que envolvía toda la celda de $6 \times 1 \text{ cm}^2$, el cual sólo era lavado con HNO_3 0.1 M y enjuagado con agua MilliQ y secado con acetona antes de ser empleado en cada experiencia.

La ventana de IR fue de silicio, el cual fue pulido con alúmina 0.3 y 0.05 μm y lavado con agua MilliQ, asistido por ultrasonidos. El electrolito soporte empleado fue una disolución 0.04 M Me_4NCl , cuyo volumen de reacción se ajustó a 10 mL. La reacción fue realizada a temperatura ambiente.

La electrooxidación del electrodo de Fe fue llevada a cabo variando ya fuera i desde 200 hasta 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ o E_{ox} desde -100 mV hasta 1500 mV. Tanto las cronoamperometrías como las cronopotenciometrías fueron realizadas con un generador TTi PL330QMD y registrados en un registrador de Lloyd Instruments.

Los espectros normalizados fueron obtenidos al sustraer dos espectros ($I_2 - I_1$) obtenidos bajo diferentes condiciones (tiempo o potencial) y dividiendo por uno de ellos, llamado de referencia.: $(I_2 - I_1)/I_1 = \Delta I/I_1$. No se emplearon logaritmos para el procesamiento de datos, así los espectros son mostrados en unidades de transmisión (también llamados de reflectancia) La relación señal – ruido fue mejorado al recolectar 200 interferogramas.

Capítulo 3 . Métodos de caracterización

Esta parte del manuscrito comprende la descripción detallada de los métodos de caracterización empleados para el desarrollo de esta tesis, y el principio en el que están basados. De igual forma, se nombra el equipo empleado, así como las técnicas utilizadas para la obtención de datos.

1. *Cronoamperometría*

La cronoamperometría es una técnica electroquímica donde la perturbación del electrodo se realiza aplicando un pulso de potencial partiendo de un potencial donde no ocurre una reacción faradaica y la concentración en la superficie de especies electroactivas es efectivamente cero (Figura 3-1)^[1].

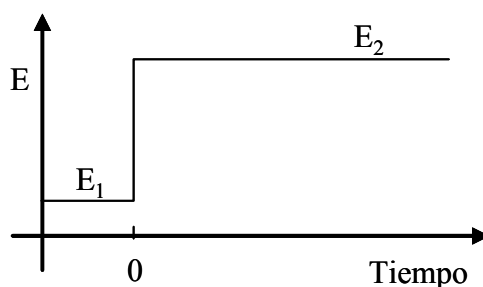


Figura 3-1. Aumento del potencial del electrodo de trabajo (E_2) , a partir de un potencial donde no ocurre una reacción faradaica (E_1)^[1].

La cronoamperometría es generalmente empleada para medir el coeficiente de difusión de las especies electroactivas o el área superficial del electrodo de trabajo. Una de las aplicaciones analíticas recae en el estudio del mecanismo de los procesos que ocurren en el electrodo^[1]. Sin embargo, en este trabajo de tesis, la cronoamperometría no sólo se empleó como método analítico, sino como método de síntesis, donde al electrodo de trabajo de Fe se le impuso un potencial de tal valor que producía la oxidación del electrodo para generar el óxido de hierro (Fe_3O_4). Las cronoamperometrías fueron realizadas con un potenciostato/galvanostato AMEL 549 y registrados en un registrador LINSEIS LY 16100-11.

2. *Cronopotenciometría*

En la cronopotenciometría, la perturbación del electrodo es realizada por una corriente y se registra la respuesta de potencial frente al tiempo^[1]. Después de determinado tiempo, el flujo de las especies redox a la superficie no pueden sustentar esta corriente y el potencial cambia rápidamente a un nuevo valor al cual otras especies (generalmente el disolvente o el electrolito) es reducido (u oxidado)^[1]. El empleo de esta técnica en este trabajo de tesis se aplicó para obtener Fe_3O_4 como producto de reacción. Las cronopotenciometrías fueron realizadas con un potenciostato/galvanostato AMEL 549 y registrados en un registra LINSEIS LY 16100-11.

3. *Voltametría Cíclica*

La voltametría cíclica (CV) es la técnica electroquímica que consiste en el registro de la densidad de corriente que fluye a través del electrodo de trabajo cuando se aplica una onda triangular de potencial, de ahí que se le domine *cíclica*^[2]. El gráfico de la densidad de corriente frente al potencial se denomina voltamograma. El voltamograma es característico de cada superficie, y tiene la ventaja de que su forma permite diferenciar la calidad de las superficies y la limpieza de las mismas, además de depender del electrolito utilizado^[2].

Para controlar el potencial aplicado al electrodo de trabajo se utilizó un potenciostato/galvanostato (VersaStatTM; EG &G Instruments Princeton Applied Research) conectado a un ordenador que registra la corriente a medida que se varía el

potencial entre un valor inferior y uno superior en ambos sentidos. Los parámetros de la CV son la velocidad de barrido y los límites del barrido, que se tienen que adecuar a la superficie y a la disolución de trabajo^[2].

4. **Difracción de Rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X (XRD) de policristal es una técnica no destructiva de análisis de caracterización estructural para muestras sólidas, proporcionando información sobre las fases cristalinas presentes en la muestra que se está analizando.

El fenómeno de XRD está basado en el proceso de dispersión elástica que tiene lugar cuando un haz de radiación electromagnética, monocromática y de longitud de onda del orden de la distancia interplanar o interatómicas (rayos X), incide sobre una muestra cristalina que se quiere estudiar. A la salida de dicha muestra, la mayor parte de las ondas dispersadas por el cristal interfieren en determinadas direcciones, y debido a la ordenación periódica de los átomos, las ondas dispersadas están en fase, interfiriendo de forma constructiva, dando lugar a la aparición de máximos de intensidad, denominándose a este fenómeno con el nombre de difracción.

Las condiciones necesarias para que se produzca la difracción vienen determinadas por la ley de Bragg (Ecuación 3-1). En las sustancias cristalinas existen distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí. Consideremos una de estas familia con índices de Müller (hkl) y espaciado d_{hkl} (Figura 3-2). Si sobre estos planos incide un haz de rayos X monocromático con longitud de onda λ , del orden de las distancias interplanares, en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, solamente se producirá la difracción cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la ley de Bragg (Ecuación 3-1).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Ecuación 3-1

en donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es el espaciado de la familia de planos (hkl) y θ es el ángulo de difracción.

Al ser λ y θ parámetros conocidos, la obtención de d_{hkl} es inmediata. Como cada compuesto cristalino posee un conjunto de espaciados característicos, correspondientes a las distancias interplanares de su celda unitaria, su conocimiento permite distinguir

unos compuestos de otros, puesto que no existen dos sustancias cristalinas diferentes que tengan todos sus espaciados iguales.

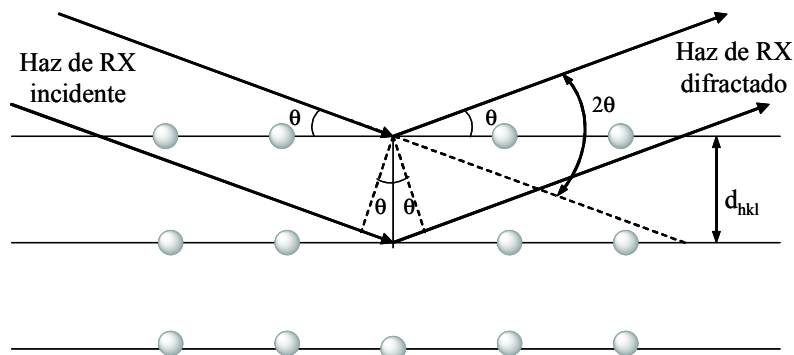


Figura 3-2. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.

Para la identificación de la estructura cristalina de las muestras se empleó en este trabajo un difractómetro X'Pert PRO de Panalytical, con geometría θ - 2θ , con un monocromador primario para longitud de onda $K_{\alpha 1}$, empleando como radiación la línea $K_{\alpha 1}$ del Cu ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) (Imagen 3-1). El detector empleado fue un X'Celerator ultrarrápido. Los diagramas se registraron entre 10 y 100° (2θ) en incrementos de 0.0167° y con un tiempo de incremento de 200 s .

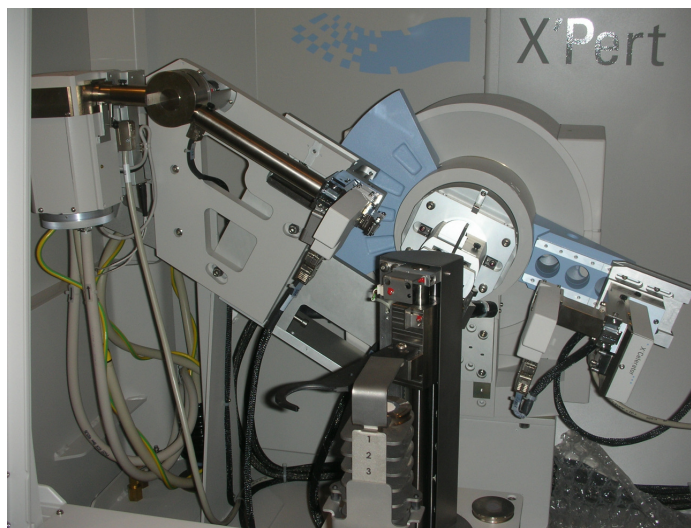


Imagen 3-1. Difractómetro de rayos X, X'Pert PRO de Panalytical.

Esta técnica también se utilizó para obtener un valor de tamaño medio del cristal (o dominio cristalino) para las diferentes muestras, puesto que la anchura del pico de difracción correspondiente a los planos cristalográficos (hkl), está relacionada con las dimensiones del cristal en la dirección perpendicular a estos planos a través de la ecuación de Scherrer (Ecuación 3-2)

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

en donde d es el tamaño medio del cristal en la dirección perpendicular de los planos (hkl), β es la anchura media altura debida al efecto del tamaño pequeño del pico correspondiente a los planos (hkl) (en unidades de 2θ), K es una constante (0.9), λ es la longitud de onda de la radiación X, que en nuestro caso es la correspondiente a la línea $K_{\alpha 1}$ del Cu (1.54060 Å) y θ es la posición del máximo del pico de difracción expresado en radianes.

La anchura experimental de un pico de difracción (B) es la suma de dos componentes ($B = \beta + \beta_0$). La componente β_0 es debida a factores instrumentales y es característica de cada instrumento, obteniéndose a partir del difractograma de una muestra cristalina estándar. En nuestro caso, este valor, obtenido a partir de un patrón cristalino de cuarzo fue de 0.202° . De este modo, midiendo la anchura B del pico del diagrama de rayos X correspondientes a los planos (hkl), y restándole el valor β_0 , se obtiene el valor de β que al sustituirlo en la ecuación 3-2, permite obtener el valor del tamaño medio de cristal en la dirección perpendicular a esos planos.

5. *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha utilizado ampliamente en este trabajo para obtener información acerca de la microestructura, morfología y distribución de tamaños de las partículas menores de $1 \mu\text{m}^{[3]}$. Su combinación con otras técnicas acopladas al microscopio, tales como la difracción de electrones (ED) y el análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX), han complementado una gran parte de la caracterización tanto microestructural como química de las diferentes muestras.

La base de la microscopía electrónica de transmisión es la formación de una imagen mediante el uso de lentes, utilizando un haz de electrones en lugar de luz como

fuelle de iluminación (Figura 3-3a)^[3, 4]. El microscopio consiste básicamente en una columna a vacío donde se encuentra el sistema de iluminación (fuelle de electrones y lentes electromagnéticas), una pantalla de proyección y una cámara fotográfica adosada a ella. El cañón electrónico produce un haz de electrones que es acelerado mediante una diferencia de potencial (normalmente 80 – 400 kV) y es focalizado sobre la muestra mediante una lente condensadora. Una vez que el haz atraviesa la muestra, una lente objetivo forma la imagen que a su vez es amplificada y proyectada por un conjunto de lentes proyectoras^[3].

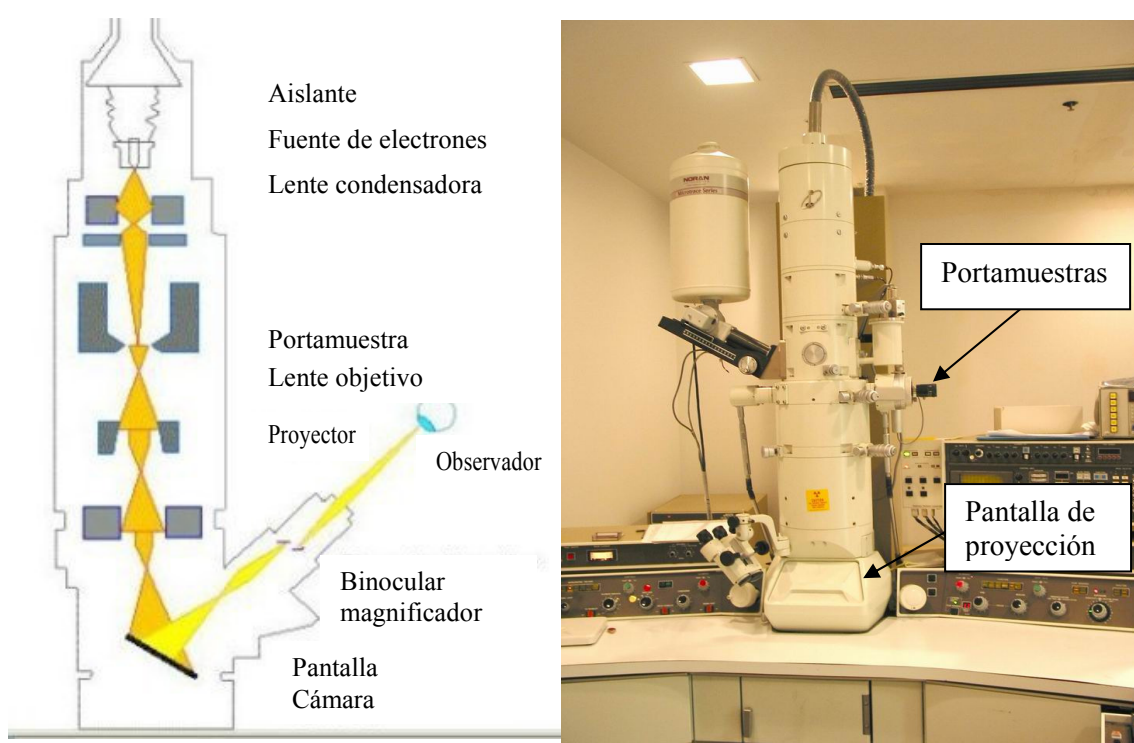


Figura 3-3. (a)Esquema del microscopio de transmisión de electrones;^[4] (b) fotografía de un TEM.

Por la obtención de las micrografías de TEM se ha utilizado en este trabajo un microscopio JEOL-2000 FX-II (Figura 3-3b) que opera a 200 KeV con un filamento de LaB₆.

Las muestras estudiadas fueron dispersadas (unos pocos mg) en agua desionizada mediante ultrasonidos, depositándose posteriormente una gota de la suspensión resultante sobre una rejilla de cobre cubierta por una película delgada de carbón, soportada por un polímero plástico (Figura 3-4). Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente.

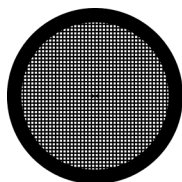


Figura 3-4. Rejilla de cobre cubierta por una película de carbón.

La distribución de tamaños de las partículas, se determinó a partir de sus correspondientes micrografías de TEM por medición de aproximadamente 100 partículas en cada caso.

El carácter monocristalino y la orientación de los ejes cristalográficos en las partículas se determinaron mediante difracción de electrones (ED) y microscopía de alta resolución (HRTEM) en el microscopio.

6. *Fluorescencia de rayos X (XRF)*

La fluorescencia de rayos X (XRF) se ha empleado para el análisis químico cuantitativo de las diferentes muestras de composite ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$) con el fin de determinar el contenido de hierro de dichas muestras. Esta técnica, se basa en que cuando sobre un átomo incide una partícula con la suficiente energía cinética se produce la extracción de un electrón de los niveles internos del átomo, quedando éste en estado excitado^[6]. La vacante electrónica que se genera puede pasar a ser ocupada por un electrón de los niveles inmediatamente superiores, liberándose fotones de rayos X de energía correspondiente a la diferencia de energías entre los niveles de origen y de destino (Figura 3-5)^[6]. Puesto que la energía de los niveles energéticos depende del elemento de que se trate, la energía de los rayos X emitidos también será característica de éste, como pone de manifiesto la ley de Moseley^[7].

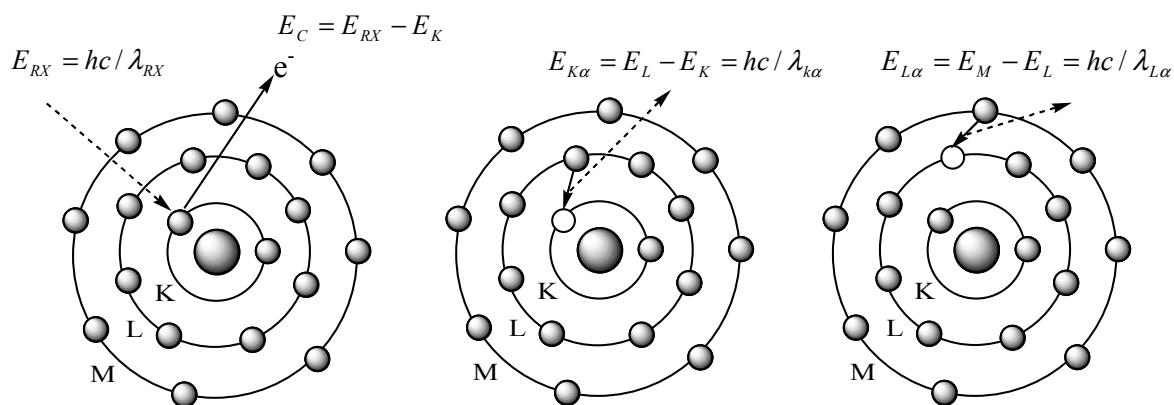


Figura 3-5. Fenómenos en los que se basa la fluorescencia de rayos X^[6].

El equipo instrumental que se utiliza se denomina espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitudes de onda, llamado así porque el espectro de fluorescencia policromático emitido por la muestra, se descompone en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda, al difractarse en un monocristal de espaciado conocido^[7]. De acuerdo con la ley de Bragg (ecuación 3-1)^[7], midiendo el valor del ángulo θ en el que se difracta cada una de las radiaciones que constituyen el espectro emitido por la muestra, y puesto que el espaciado d del monocristal analizador es conocido, se puede calcular la longitud de onda λ de cada una de ellas^[7]. Del análisis de estas longitudes de onda se puede conocer la composición cualitativa de la muestra, mientras que la medida de sus intensidades nos da su composición cuantitativa^[7].

Para la preparación de las muestras, se pesaron aproximadamente 50 mg de la muestra problema, para someterlo a digestión durante una hora a 250 °C en 10 mL de una disolución de $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1:1. La mezcla final fue filtrada y aforada con agua MilliQ a 50 mL. El espectrofotómetro utilizado para llevar a cabo estas medidas fue un TXRF Seifert EXTRA-II (Rich Seifert & Co., Ahrensburg, Germany), equipado con dos finas líneas focales de rayos X, ánodos de Mo y W, y un detector de Si(Li) con un área activa de 80 mm² y una resolución de 157 eV a 5.9 keV (MnK_α)^[8].

7. Microscopía Confocal

La microscopía confocal es una técnica que difiere de las técnicas clásicas de microscopía óptica (campo claro y fluorescencia), que resulta de gran interés en ramas

como medicina, biología, materiales, geología, etc. Ya que las imágenes se obtienen con mayor nitidez y contraste, mayor resolución vertical y horizontal, además de la posibilidad de obtener “secciones ópticas” de la muestra, permitiendo su estudio tridimensional. En las técnicas clásicas de observación en microscopía óptica, la luz interacciona con la muestra a varias profundidades por lo que la imagen que llega al observador presentan áreas borrosas debido a la luz procedente de zonas fuera del plano de enfoque, lo que produce una degradación en el contraste y resolución de la imagen. El principio de la microscopía confocal se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. Para ello se ilumina una pequeña zona de la muestra y se toma el haz luminoso que proviene del plano focal eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores^[9].

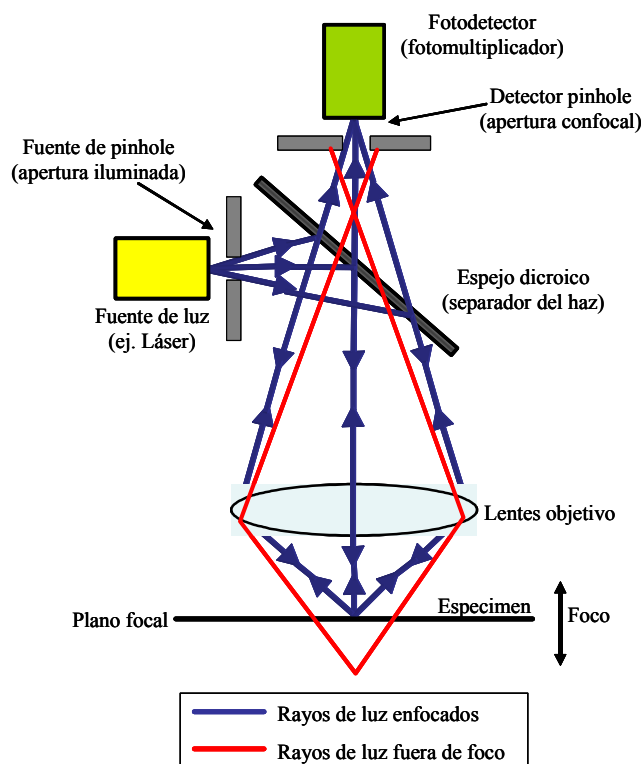


Figura 3-6. Representación esquemática de un microscopio confocal.

La mayoría de los sistemas confocales modernos se basan en la presencia de dos “pinhole”: uno situado entre la fuente de luz y el objetivo, y otro entre el objetivo y un fotomultiplicador (Figura 3-6). Ambos deben estar perfectamente alineados

(confocalizados), de manera que el segundo de ellos no deja pasar al fotomultiplicador toda la luz “fuera del plano focal”, que es la base de todo sistema confocal^[9].

Básicamente existen las siguientes técnicas de microscopía confocal^[10]:

- 1) De un único haz o punto de iluminación, que requieren un sistema de barrido de la preparación. Existen dos modalidades: el láser Scanning Confocal Microscopy (LSCM) (de “barrido de láser”) y el stage scanning confocal microscopy (SSCM) (de “barrido de platina”);
- 2) Multi-haz, que incluye Disc Scanning Confocal Microscopy (DSCM) (de “barrido de disco”).

Stage Scanning Confocal Microscopy (SSCM)^[10]

Este fue el sistema empleado para los estudios realizados en este trabajo de tesis. En este caso se emplea un haz de láser fijo y la preparación se “rastrea” mediante la utilización de una platina motorizada en el microscopio. Esto implica una adquisición lenta de imágenes, pero como principal ventaja, permite la observación de una zona tan grande como se desee sin tener que ceñirse al campo visual del objetivo. Además, debido a que el haz permanece estacionario, se tiene una iluminación axial constante, lo que minimiza las aberraciones debidas al objetivo y al condensador, proporcionando la misma respuesta óptica a lo largo de todo el campo de muestra. La utilización de un láser como fuente de luz permite enfocar la iluminación en una región muy pequeña de la muestra y con una gran intensidad.

En este trabajo de tesis, se empleó el microscopio Espectral Leica TCS SP2, con seis líneas láser. Se trabajó con $\lambda = 633$ nm con una fuente láser de Helio-Neón.

8. Espectroscopia infrarroja de absorción (IR)

La espectroscopia infrarroja de absorción consiste en la medida de la luz infrarroja absorbida por una muestra y es utilizada en este caso como técnica de identificación complementaria a la XRD por la información que puede suministrar tanto sobre sólidos amorfos y cristalinos, como sobre la presencia de impurezas^[11, 12].

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no están fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de diferentes tipos de vibraciones^[13, 14]. Así,

pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones: de *tensión* (*stretching*) y de *deformación* (*bending*)^[14]. Una *vibración de tensión* supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre los dos átomos. Las *vibraciones de deformación* se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de *tijera*, de *balanceo*, de *aleteo* y de *torsión*^[14]. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la Figura 3-7.

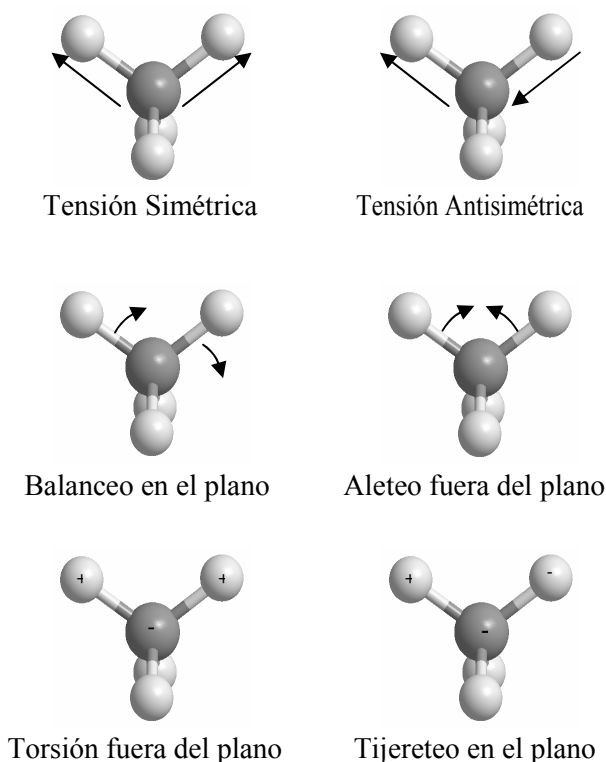


Figura 3-7. Tipos de vibraciones moleculares. El signo (+) indica un movimiento del plano de la página hacia el lector y el signo (-) indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.

En la molécula que contiene más de dos átomos, pueden tener lugar todos los tipos de vibraciones mostrados en la Figura 3-7. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si éstas implican enlaces a un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones^[11, 12, 15].

En la aproximación armónica, el estado vibracional de un conjunto de átomos puede ser descrito por una combinación de movimientos simples e independientes entre

sí de los átomos denominados *modos normales de vibración*, teniendo cada uno de ellos su frecuencia de vibración y sus niveles de energía. El número de *modos normales de vibración* viene determinado por el número de átomos (N) de la molécula o de la celdilla unidad en el caso de sólidos y por su simetría^[11, 12, 15]. De esta forma, el número y simetría de los modos *normales de vibración* pueden determinarse aplicando la teoría de grupos.

De todos los *modos normales de vibración* de una molécula o sólido, sólo son activos en la espectroscopia IR aquellos que dan lugar a momentos dipolares oscilantes que puedan interactuar con el campo eléctrico de la radiación^[11, 15].

El espectro infrarrojo de absorción (IR) se origina como consecuencia de la absorción de radiación infrarroja, que da lugar a tránsitos entre los diferentes niveles de energía de los estados vibracionales cuando la energía de la radiación iguala exactamente a la diferencia de energía entre dos de dichos estados^[11, 12]. El número, posición e intensidad de las bandas de absorción de un espectro IR, están determinados fundamentalmente por la naturaleza del enlace entre los átomos implicados y, por tanto, por su composición y estructura cristalina. Finalmente, en el caso de los sólidos polares, su espectro IR también está afectado por el tamaño, y estado de agregación de sus partículas, como consecuencia de los fenómenos de polarización a que son sometidas las partículas por su interacción con el campo eléctrico de la radiación incidente^[16-19].

Los espectros infrarrojos de absorción pueden representarse de diferentes formas^[14]:

- a) *Espectros de transmitancia*, que consisten en la representación de la transmitancia (T) (ecuación 3-3), frente a la frecuencia (número de ondas) de la radiación^[20].

$$\%T = I_T/I_0 \quad \text{Ecuación 3-3}$$

Siendo I_A la intensidad de la radiación absorbido.

- b) *Espectros de absorbancia*, que consisten en la representación de la absorbancia (A) (ecuación 3-4) frente a la frecuencia (número de ondas) de la radiación^[20]

$$A = \log I_A/I_0 = -\log T \quad \text{Ecuación 3-4}$$

siendo I_A la intensidad de la radiación absorbida.

En general, se prefiere trabajar con los espectros de absorbancia ya que ésta sigue la ley de Lambert-Beer^[14] (ecuaciones 3-5), la cual permite hacer comparaciones cuantitativas

$$A = \alpha X / 2.3 \quad \text{Ecuación 3-5}$$

en donde α es el coeficiente de absorción de la muestra y X es su espesor.

En este trabajo se han registrado los espectros de transmitancia de IR medio usando un espectrofotómetro de transformada de Fourier (Nicolet 20 SXC FTIR). Para la preparación de muestras, se mezclaron aproximadamente 2 mg de muestra con alrededor de 200 mg de KBr (sustancia transparente a la radiación IR entre 250 y 4000 cm^{-1}) mediante una molienda suave. Posteriormente se prepararon pastillas de esta mezcla que fueron compactadas a una presión de 5000 $\text{Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Los espectros de estas pastillas fueron registrados entre 4000 y 250 cm^{-1} .

9. Espectroscopia infrarroja de reflectancia acoplada a una celda electroquímica

Los métodos basados en la reflexión de la radiación sobre la superficie del electrodo (reflectancia) es altamente empleado, debido a la simplicidad instrumental. En el caso particular de moléculas adsorbidas, reaccionando o no con otras moléculas adsorbidas o con el electrodo, la espectroscopia IR parece altamente recomendable debido a que tales moléculas mantienen las frecuencias vibracionales características de los grupos funcionales^[21]. Desafortunadamente, la presencia del disolvente (agua en la mayoría de los casos) previene el uso de esta técnica debido a la dificultad de medir la banda del adsorbido en presencia de una banda mucho más intensa debido al disolvente. Por otro lado, técnicas de modulación permiten el registro de la superposición de señales de baja intensidad con bandas de muy alta intensidad, permitiendo el uso de la espectroscopia IR acoplada a equipos, siendo posible el estudio de las reacciones electroquímicas en sistemas acuosos y no acuosos^[21].

La técnica instrumental, espectroscopia IR con transformada de Fourier interfacial normalizada por sustracción (subtractively normalized interfacial Fourier transform IR spectroscopy, SNIFTIRS) es considerada como la técnica más avanzada atendiendo tanto a la instrumentación como al registro de los datos obtenidos a partir de

medidas de interferogramas a potenciales de referencia y varios potenciales de trabajo, donde el número de interferogramas depende de la relación señal/ruido^[21].

En SNIFTIRS, el potencial del electrodo es modulado entre el valor base (E_1) y el valor de la muestra (E_2), y el espectro de la radiación IR reflejada es medida. El espectro de absorción reflexión ($\Delta R/R$) es obtenido al representar^[22]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_1) - R(E_2)}{R(E_1)} \quad \text{Ecuación 3-6}$$

en función del número de onda de la radiación incidente, donde $R(E_1)$ y $R(E_2)$ son las reflectividades de los potenciales de la base y de la muestra respectivamente. En la presencia de una película absorbente $R(E_1)$ puede escribirse como^[22]:

$$R(E_1) = R_o e^{-2.3\Gamma\epsilon(E_i)}$$

donde R_o es la reflectividad de la celda espectroelectroquímica en ausencia de la película. El término $e^{-2.3\Gamma\epsilon(E_i)}$ representa la atenuación del haz en la película; $A = \Gamma\epsilon(E_i)$ es la absorbancia de la película y $\epsilon(E_i)$ es el coeficiente de absorción molar de la película a un potencial E_i . Para una película muy delgada $2.3\Gamma\epsilon(E_i) \ll 1$, y el término exponencial $e^{-2.3\Gamma\epsilon(E_i)} \approx 1 - 2.3\Gamma\epsilon(E_i)$ ^[22]. Consecuentemente, la ecuación 3-6 puede escribirse como

$$\frac{\Delta R}{R} = 2.3\{\Gamma\epsilon(E_1) - \Gamma\epsilon(E_2)\} \quad \text{Ecuación 3-7}$$

Alternativamente, se puede representar el espectro de SNIFTIRS como $\log \frac{R(E_2)}{R(E_1)}$, y en ese caso^[22]:

$$\log \frac{R(E_2)}{R(E_1)} = \Gamma\epsilon(E_1) - \Gamma\epsilon(E_2) \quad \text{Ecuación 3-8}$$

Debido a la sustracción, los espectros SNIFTIRS carecen de la señal común del blanco (fondo) del electrolito acuoso. Sin embargo, representan la diferencia entre las absorbancias de moléculas orgánicas a potenciales E_1 y E_2 (o precisamente la diferencia multiplicada por 2.3, ecuación 3-7). Con el fin de facilitar la interpretación de tales espectros, es conveniente elegir el valor del potencial base E_1 al cual las moléculas están totalmente desorbidas del seno de la cavidad de capa fina. El potencial de la muestra E_2

corresponde entonces al estado adsorbido de la película^[22]. Consecuentemente, los espectros SNIFTIRS representan la diferencia entre las absorbancias de las moléculas desorbidas en la cavidad de la capa fina al potencial E_1 y aquellos adsorbidos en la superficie del electrodo a potenciales E_2 . Así, bandas positivas (o lóbulos positivos en bandas bipolares) son debidas a la absorbancia de moléculas desorbidas y las bandas negativas (o lóbulos negativos en bandas bipolares) son el resultado de la absorbancia de moléculas adsorbidas^[22].

Para la realización de esta tesis, se empleó un espectrómetro de FT-IR Broker IF-113v. El paso óptico fue modificado con dos espejos extra para hacer posible las medidas de haz de SNIFTIRS mientras se mantenía la condición de vacío dentro del espectrómetro. Las siguientes partes del espectrómetro fueron empleadas: divisor de haz de Ge/KBr, un polarizador (Cambridge IGP 225), y dos detectores MCT. El registro y tratamiento de datos se realizó con el programa OPUS versión 2.1.

10. *Espectroscopía Raman*

El fenómeno conocido como efecto Raman, descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en 1929^[23, 24], es el fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, al examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia^[25]. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $^+\nu_r$ y $^-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente^[25].

En la espectroscopia Raman pueden distinguirse los siguientes casos^[25]:

1. Si el resultado de la interacción fotón–molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh;
2. Si el resultado de la interacción fotón–molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:
 - a. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes;
 - b. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti–Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} [25]:

$$\nu = \nu / c = 1/\lambda \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Como se observa en la Figura 3-8, el espectro Raman^[26] está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

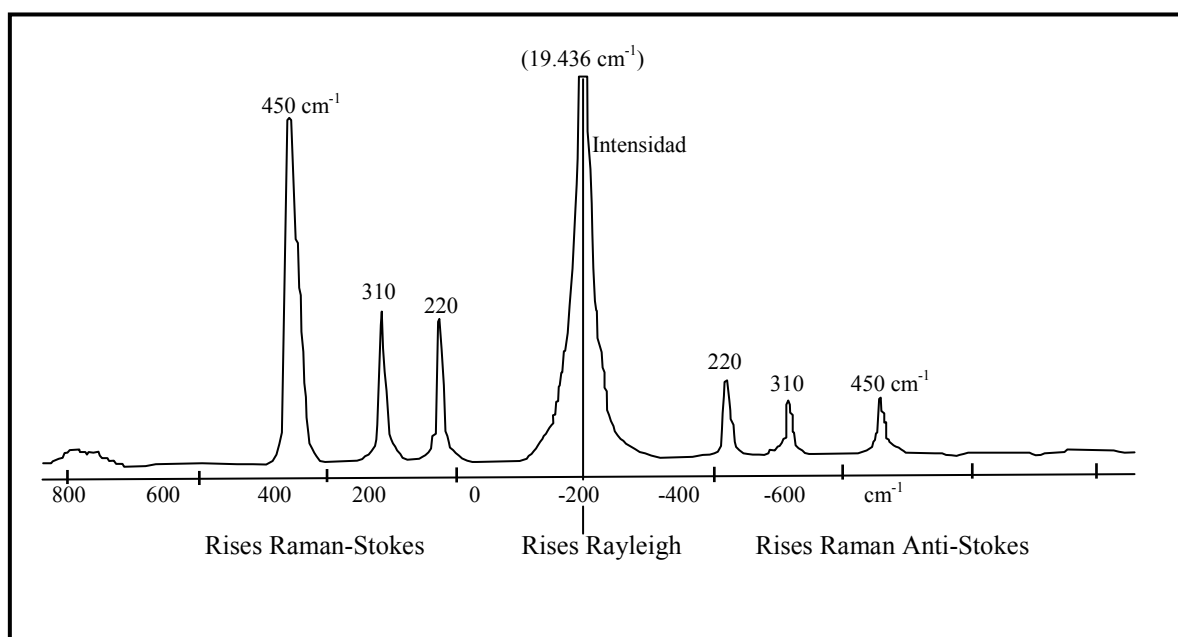


Figura 3-8. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta última, y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situado el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz^[25]:

$$\nu = (\nu - \nu_0) / c \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, unido al efecto Raman se produce fluorescencia, el cual puede llegar a enmascarar las bandas Raman^[25].

Los espectros fueron registrados con un espectrómetro Renishaw Raman RM2000 equipado con una línea láser de 633 nm, y una cámara CCD refrigerada eléctricamente y un filtro para eliminar la dispersidad elástica. Los espectros fueron obtenidos usando lentes de longitud de foco de 30 mm. La potencia de láser en la muestra fue de 2 mW. La resolución espectral fue de 2 cm⁻¹.

11. *Análisis termogravimétrico (TG)*

Dos de los métodos más usados comúnmente para obtener información sobre los cambios producidos durante el calentamiento de sólidos en forma de polvo son el análisis termogravimétrico (TG), basado en los cambios de masa en función de la temperatura, y el análisis térmico diferencial (DTA), basado en la medida de los cambios de energía con la temperatura. La termogravimetría (TG) es una técnica en la cual la masa (m) de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura, mientras está sometida a un programa controlado de calentamiento, representándose la masa en el eje ordenadas y la temperatura en el eje de abscisas.

Para este trabajo de tesis, el estudio por TG de las diferentes muestras de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$ nos da información sobre diversos procesos, tales como la cantidad de agua adsorbida, la eliminación de grupos $-\text{OH}$ e impurezas, eliminación de la matriz polimérica orgánica, así como de las transformaciones de fases que tienen lugar en dichas muestras con el aumento de la temperatura^[27]. Estos análisis se han llevado a cabo en un equipo Seiko, TG/ATD 320 U, SSC 5200, en atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, teniendo como rango de temperatura 25°C hasta 900°C . Se empleó una muestra de Al_2O_3 (alúmina) como material inerte de referencia.

12. *Espectroscopía Mössbauer (MS)*

La espectroscopia Mössbauer está basada en el efecto descubierto en 1957 por Rudolph Mössbauer, que consiste en la emisión y absorción nuclear resonante de fotones γ , sin pérdida de energía por retroceso. Esto ocurre para ciertos núcleos, para los cuales existe una cierta probabilidad de que se produzca emisión o absorción resonante sin la excitación fonónica del sólido. Esta probabilidad, denominada factor de Lamb-Mössbauer (f), aumenta siempre al disminuir la temperatura y disminuye cuando lo hace la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental del núcleo que origina la emisión de fotones γ , así como cuando aumenta la energía de retroceso.^[28, 29]

Un espectrómetro Mössbauer básico consta de una fuente radioactiva, una muestra absorbente, un transductor electromagnético que imprime un movimiento a la fuente, un detector y un analizador multicanal. La fuente radioactiva contiene el

precursor radioactivo del isótopo Mössbauer, el cual se encuentra incorporado en una matriz adecuada. El ^{57}Co (incorporado en una matriz de Rh) es el precursor del ^{57}Fe y se desintegra dando lugar a la emisión de fotones γ con $E_0 = 14.4 \text{ keV}$, idóneos para espectrometría Mössbauer, ya que la anchura natural de la línea de transición ($\Gamma = 4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}$), es suficientemente elevada para resolver las interacciones hiperfinas, siendo los valores del factor f elevados incluso a temperatura ambiente.

El absorbente, material objeto de estudio, debe contener el mismo isótopo Mössbauer en el estado fundamental que el que produce la fuente en estado excitado. Al incidir la radiación γ emitida por la fuente radioactiva sobre el absorbente, se producirá la absorción de la misma únicamente si el entorno químico del núcleo Mössbauer es idéntico al de la fuente. Puesto que el núcleo absorbente presenta siempre un entorno diferente al núcleo emisor, sus niveles nucleares estarán desplazados o desdoblados debido a las interacciones hiperfinas (interacciones de tipo eléctrico y/o magnético) entre el núcleo y su entorno químico, en cuyo caso no se producirá la absorción resonante^[28, 29].

Para ello será necesario modificar la diferencia de energía entre los niveles nucleares en el núcleo emisor o en el absorbente hasta lograr el solapamiento. Esto se consigue por el acoplamiento de la fuente a un transductor electromagnético que le imprime un movimiento a una velocidad determinada, proporcionando a los fotones emitidos un desplazamiento en energía debido al efecto Doppler^[28, 29]. Si v es la velocidad de la fuente respecto al absorbente, los fotones emitidos poseerán energía $E_\gamma + v E_\gamma/c$, consiguiéndose, de ésta forma, un barrido de energías mediante un movimiento oscilatorio de la fuente.

En resumen, un experimento Mössbauer consiste en estudiar la variación de la intensidad transmitida a través del absorbente, en función de la velocidad de la fuente emisora de radiación γ con respecto al absorbente. El espectro Mössbauer resultante consiste en una representación del número de cuentas acumuladas de rayos γ frente a la velocidad de la fuente con respecto al absorbente (expresada generalmente en mm/s), el cual viene caracterizado por el número, forma, posición e intensidad relativa de las líneas de absorción como resultado de las diferentes interacciones hiperfinas entre el núcleo absorbente y su entorno químico.

En este trabajo, la espectrometría Mössbauer ha sido utilizada para obtener información sobre el estado químico y magnético de las formas de hierro presentes en las muestras generadas.

Los espectros Mössbauer de las diferentes muestras analizadas fueron obtenidos en un espectrómetro convencional de modalidad triangular equipado con una fuente de rayos γ de ^{57}Co en una matriz de RH ($^{57}\text{Co}:\text{Rh}$). El análisis de los espectros se realizó con un ajuste no lineal, empleando el programa NORMOS^[30]. La calibración de energía fue llevada a cabo con una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ ($6\ \mu\text{m}$). Los espectros fueron obtenidos a 77 K y temperatura ambiente (300 K) a una velocidad máxima de 10 mm/s.

13. Magnetometría de vibración (VSM)

Existen diversas técnicas para la medida del momento magnético de sustancias ferromagnéticas. Estas técnicas se basan en la medida de la tensión inducida en un sistema de bobinas detectoras cuando varía el flujo magnético que las atraviesa, según la ley de Faraday.

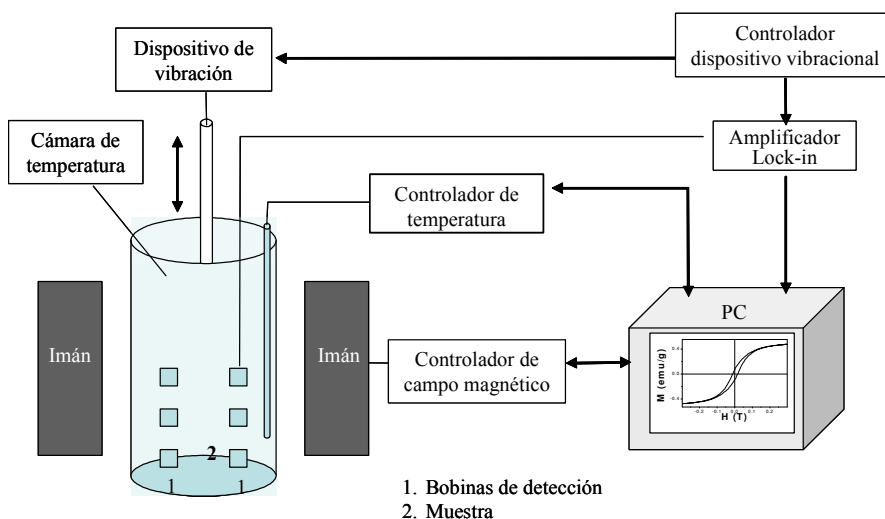


Figura 3-9. Diagrama esquemático del magnetómetro de vibración.

Las curvas de histéresis de las diferentes muestras analizadas fueron obtenidas empleando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, MLVSM9 MagLab 9 T, Oxford Instruments, Figura 3-9), en donde la muestra, colocada en el interior de una

cápsula, se hizo vibrar a una frecuencia determinada en presencia de un campo magnético de intensidad constante (H), induciéndose una señal de voltaje en las bobinas detectoras por variación del flujo magnético que las atraviesa, el cual es proporcional al momento magnético de la muestra problema^[31]. Esta señal de voltaje es medida por un detector amplificador en fase que la transforma en valores de momento magnético, para lo cual el aparato se calibró con una muestra de imanación conocida (Ni).

Los ciclos de histéresis se obtuvieron a temperatura ambiente (300 K) y 150 K tras aplicar un campo magnético de saturación de 1 T y haciendo vibrar la muestra a una frecuencia de 55 Hz. De estos ciclos fueron determinados, para cada una de las muestras de Fe₃O₄ y Fe₃O₄/Ppy, los valores de imanación de saturación (M_s), imanación remanente (M_r), coercitividad (H_c) y cuadratura de la curva de histéresis (S_q = M_r/M_s).

14. Movilidad electroforética

Para obtener información sobre la naturaleza de la superficie de las partículas, así como de su uniformidad, también se determinó el punto isoeléctrico (IEP) de las muestras, mediante medidas de sus movilidades electroforéticas de dispersiones acuosas de las mismas. Los fundamentos teóricos en los que se basa esta técnica se describen a continuación.

Al ponerse en contacto la superficie de un óxido con agua, tiene lugar la formación de centros activos, mediante la adsorción de H⁺ y OH⁻ que son los que fundamentalmente determinan la magnitud del potencial superficial^[32-34]. Estos centros se supone que presentan un comportamiento anfótero^[5, 32, 35], por lo que en disolución acuosa y dependiendo del pH, pueden disociarse de acuerdo con las siguientes reacciones:



Ambas reacciones explican la dependencia de la carga superficial con el pH y la existencia de un pH en el que el número de cargas positivas (grupos MOH₂⁺) y negativas (grupos MO⁻) son iguales y la superficie es globalmente neutra, condición que define el punto de carga cero (PZC^[32]).

Las fuerzas electrostáticas causadas por la carga superficial, afectan a la distribución de iones en la región interfacial, dando lugar a un aumento de la concentración de iones de carga opuesta (contraiones) en zonas próximas a la superficie de la partícula, así como a la repulsión de iones de la misma carga^[32]. La distribución de los iones alrededor de la partícula está descrita por el modelo de la doble capa^[32] que se representa en la Figura 3-10, dividiéndose la región que rodea a la superficie en dos regiones:

- Capa más próxima a la superficie o *capa de Stern* formada por contraiones que interaccionan fuertemente con la superficie.
- Capa exterior o *capa difusa* en donde los iones interaccionan más débilmente con la superficie, cuyo límite exterior se denomina plano de deslizamiento.

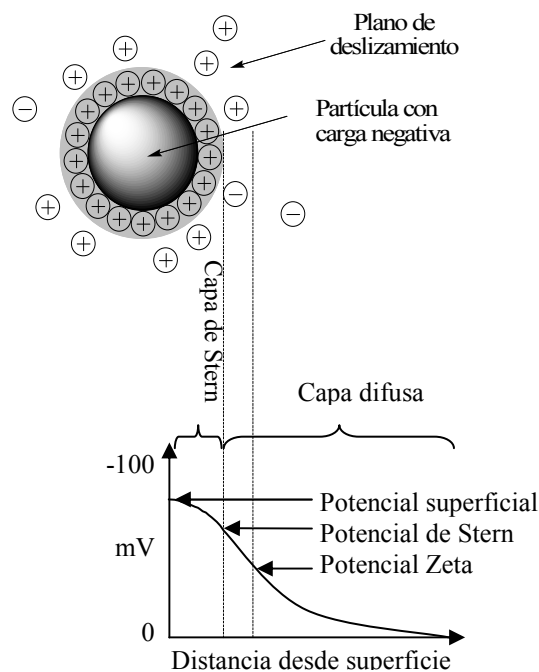


Figura 3-10. Modelo de la bicapa eléctrica para explicar la distribución de cargas alrededor de las partículas^[32].

El potencial eléctrico generado por la carga superficial y medio en el *límite de deslizamiento* se conoce como el potencial zeta^[32]. Se define entonces al potencial zeta como la diferencia de potencial entre un punto de la superficie de la partícula y un punto en la superficie de la bicapa. Ya que el potencial zeta depende de la densidad de carga

en el interior de la bicapa, su valor nos puede dar información sobre la adsorción de iones en la interfase partícula-líquido^[32, 36]. Considerando que la carga eléctrica sobre una partícula puede afectar drásticamente la interacción entre partículas dispersas y, por tanto, a la estabilidad de la dispersión, el potencial zeta es de gran interés práctico para la caracterización de dispersiones^[32, 36]. De tal forma que si las partículas tienen un potencial zeta muy positivo o negativo, se repelen las unas a las otras, originando una dispersión estable. Sin embargo, si las partículas tienen valores pequeños de potencial zeta, no existe una repulsión lo suficientemente alta como para evitar la agregación, ni la desestabilización de la dispersión. Como límite teórico entre dispersiones estables e inestables se toma el valor de $\pm 30 \text{ mV}$ ^[32, 36].

El factor más importante que afecta al potencial zeta es el pH. Si tenemos una suspensión con un potencial zeta negativo, y se le añade base, las partículas tienden a adquirir mayor carga negativa^[36]. Si por el contrario se le añade un ácido, se alcanzará un valor de pH en el que la carga es neutralizada, de modo que si se le añade más ácido, se alcanzará un valor de potencial zeta positivo^[36]. Por lo tanto, definimos el *punto isoeléctrico (IEP)* como el pH en el cual las cargas positivas y negativas provenientes de todas las fuentes (carga superficial y carga en capas de Stern y difusa) sean iguales, siendo éste valor en el que el sistema coloidal tiene menor estabilidad^[36].

Es interesante mencionar que para partículas anfóteras en un electrolito acuoso que no interacciona con la superficie (iones no determinantes del potencial) el valor de PZC coincide con el valor de IEP, lo cual ocurre cuando se utilizan electrolitos simples con una fuerza iónica moderada, como KNO_3 . Sin embargo, la presencia de iones químicamente adsorbidos desplaza el PZC con respecto al IEP. Las especies adsorbidas físicamente tampoco afectan a los valores de PZC o de IEP.

Las medidas de puntos isoeléctricos se han llevado a cabo en un equipo Zetasizer Nano. Las muestras fueron preparadas dispersando 1 mL del coloide Fe_3O_4 en $\text{R}'\text{R}_3\text{NX}$ 0.04 M ($\text{R}' = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$, ^nBu , Me; $\text{R} = ^n\text{Bu}$, Me; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) aprox. 30 mg/10 mL, en 100 mL de una disolución acuosa $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de KNO_3 (electrolito inerte) para mantener constante la fuerza iónica del medio en todo el margen de pH de medida. De esta dispersión original fueron preparados 10 puntos a diferentes pH empleando para ello disoluciones de KOH y de HNO_3 .

15. Método de Cuatro puntas

El método de cuatro puntas es comúnmente empleado para medir directamente la resistividad de varios materiales. En este método, en general, un par de electrodos es elegido para suministrar la corriente, y otro par se emplea para medir la diferencia de potencial^[37, 38].

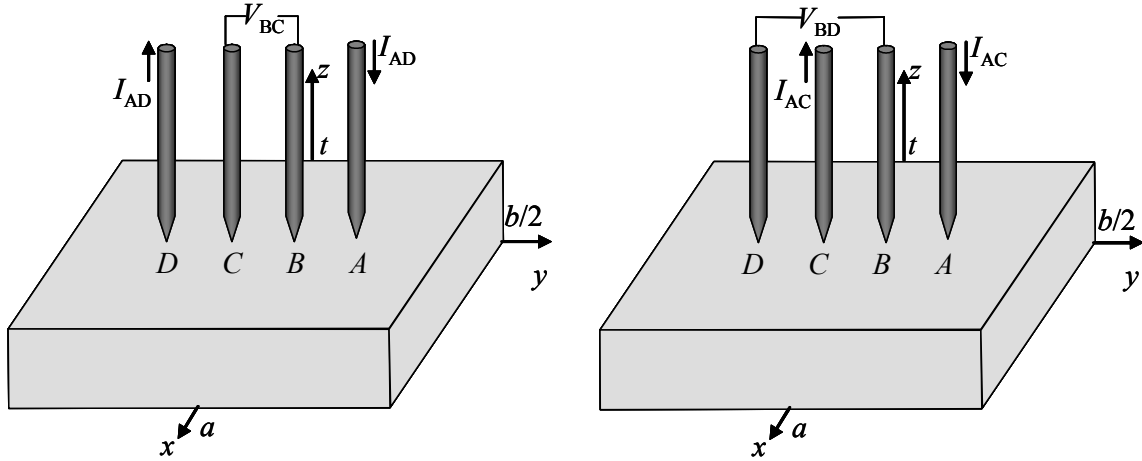


Figura 3-11. Representación esquemática del método de cuatro puntas^[37].

El sistema consiste de un plato rectangular sólido ($a \times b \times t$) y cuatro electrodos (A, B, C y D), el cual es esquemáticamente mostrado en la Figura 3-11^[37]. La corriente I_{AD} pasa través del par de electrodos en el exterior (A y D) y la diferencia de potencial resultante V_{BC} es medido a través del par de electrodos internos (B y C)^[37, 38].

$$R_{BC,AD} = V_{BC} / I_{AD} \quad \text{Ecuación 3-9}$$

De forma análoga se suministra una corriente I_{DC} y se mide la diferencia de potencial resultante V_{AB} . Si la muestra posee simetría, entonces^[38]

$$R_{BC,AD} = R_{AB,DC} \quad \text{Ecuación 3-10}$$

La resistividad ρ_s es entonces determinada por^[38]

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{BC,AD} \quad \text{Ecuación 3-11}$$

de forma que para ambos casos se puede escribir como^[38]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{BC,AD} + R_{AB,DC}}{2} f \quad \text{Ecuación 3-12}$$

donde f es un factor de corrección de la resistividad que está en función sólo de la relación $R_{BC,AD} / R_{AB,DC}$ ^[38].

En este trabajo, se hicieron medidas del composite Fe₃O₄/Ppy y Ppy. Para ello, realizaron pastillas de 1.33 cm² de un grosor aproximado de 0.8 mm. La pastilla fue colocada en una plataforma aislante, de forma que el sistema antes mencionado pueda emplearse para suministrar la corriente y medir la diferencia de potencial. Se suministraron corrientes I_{AD} con valores de 100 a 900 μ A para todos los casos.

16. Hipertermia

La hipertermia ha sido ampliamente investigado para su uso en terapia de tumores^[39], ya sea como única modalidad de tratamiento o conjuntamente con radio o quimioterapia^[40]. Muchos estudios han mostrado que las células tumorales son más susceptibles a la destrucción por calor, debido en parte a la relativamente mayor hipoxia y menor pH en tumores sólidos^[40]. Los efectos secundarios por hipertermia en tejidos normales son insignificantes a temperaturas menores de 41.8°C, y puede emplearse repetidamente sin acumular daño en el tejido normal^[41].

A pesar de las ventajas potenciales, se ha encontrado que el tratamiento hipotérmico en tumores sólidos tiene una selectividad limitada de destrucción de tumores^[41]. Esta selectividad se debe en parte a la inhabilidad de los métodos de tratamiento hipotérmico empleados con anterioridad para producir una temperatura diferencial suficiente entre el tumor y el tejido normal que le rodea^[41].

La posibilidad de tratar cáncer por hipertermia artificialmente inducida, ha llevado a la aplicación de materiales magnéticos, los cuales calientan el tejido al exponerlos a un campo magnético^[41]. En términos generales, el procedimiento involucra la dispersión de partículas magnéticas a través de un tejido objetivo, y después la aplicación de un campo magnético AC y una frecuencia para causar que las partículas se calienten^[41]. Mientras que la mayoría de los dispositivos de hipertermia están restringidos a su utilidad debido al inaceptable calentamiento del tejido sano, la

hipertermia con partículas magnéticas resulta atractivo ya que permite sólo el calentamiento del tejido objetivo^[41].

Por lo tanto es importante entender la base de los mecanismos físicos sobre los cuales se genera calor en partículas magnéticas pequeñas mediante campos magnéticos alternados. El cálculo de la velocidad de generación de calor requerida para alcanzar las condiciones requeridas es complicado, debido a la presencia del flujo sanguíneo y perfusión del tejido, ambas causan el enfriamiento de tejido, y estas pueden variar activamente mientras el tejido está siendo calentado^[41].

La frecuencia y la fuerza del campo magnético AC externo aplicado usado para generar el calor están limitadas a las respuestas fatales fisiológicas a campos magnéticos de altas frecuencias como posible estimulación cardíaca y arritmia. En general, el rango aplicable de frecuencias y amplitudes está entre $f = 0.05 - 1.2$ MHz y $H = 0 - 15$ kA m⁻¹. Por otro lado, de datos experimentales se concluye que la exposición a campos donde el producto Hf no exceda a 4.85×10^8 A m⁻¹ s⁻¹ es seguro y tolerable^[41].

La cantidad de material magnético requerido para producir las temperaturas necesarias depende casi en su totalidad del método de administración. Una razonable suposición es que *ca.* 5 – 10 mg de material magnético concentrado en cada cm³ de tejido tumoral es apropiado para hipertermia magnética en pacientes humanos^[41].

Considerando la elección de partícula magnética, los óxidos de hierro de magnetita (Fe₃O₄) y maghemita (γ -Fe₂O₃) son los más estudiados hasta la fecha debido a sus propiedades magnéticas apropiadas y compatibilidad biológica, aunque muchos otros han sido investigados. Los tamaños de partícula menores de 10 μ m son normalmente considerados suficientemente pequeños para permitir el transporte efectivo al lugar con el cáncer, ya sea por encapsulación en una parte grande o suspensión en una forma de fluido portador. Los materiales candidatos están divididos en dos clases principales; partículas monodominio ferromagnéticos o ferrimagnéticos (FM) de o multidominio, o partículas superparamagnéticas (SPM). Los mecanismos de calentamiento asociados con cada clase es bastante diferente, cada uno con sus ventajas y sus desventajas^[41].

Las medidas de generación de calor de partículas magnéticas son generalmente citadas en términos de velocidad de absorción específica (SAR) en unidades de W·g⁻¹. Multiplicando SAR por la densidad de la partícula se obtiene P_{FM} y P_{SPM} (cantidad de

calor generado dependiendo del tipo de nanopartículas), así el parámetro permite la comparación de las eficiencias de las partículas magnéticas cubriendo todo el rango de tamaños^[41]. Para materiales FM se requieren fuerzas de campo aplicadas de *ca.* 100 kA m^{-1} o mayores antes de que se acerquen a una curva saturada, y por lo tanto sólo una menor curva de histéresis puede ser utilizada dado los límites operacionales de *ca.* 15 kA m^{-1} , aumentando a bajos SARs. Por otro lado, los materiales SPM son capaces de generar niveles impresionantes de calor a bajos campos^[41]. Por ejemplo, el ferrofluido utilizado por Herg *et al.* tiene un SAR de $45 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ a 6.5 kA m^{-1} y 300 kHz lo cual extrapola a 209 W g^{-1} por 14 kA m^{-1} , comparado con $75 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ a 14 kA m^{-1} para la mejor muestra de magnetita FM. Mientras todas estas muestras pueden ser adecuadas para hipertermia con partículas magnéticas, es claro que los ferrofluidos y las partículas SPM tienen la mayor probabilidad de ofrecer un calentamiento útil usando una fuerza de campo magnético menor^[41].

Para el desarrollo de esta tesis, se realizaron las medidas empleando una fuente de SEEK Image & Motion S. L.. El modelo del equipo es P250 SY0, el cual emplea un generador de campo de alta frecuencia ($0 - 500 \text{ KHz}$), teniendo como potencia máxima 10 KW y frecuencia máxima 500 KHz .

17. Referencias

1. C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Las Cruces, New Mexico, EEUU, 2007
2. A.L. Cudero, Ph.D., Universidad Autónoma de Madrid, 2005
3. D.B. Williams and C.B. Cater, *Transmission Electron Microscopy. A textbook for materials science*, Ed. Plenum Press, 1996
4. P.v. Sengbusch, *The Transmission Electron Microscope (TEM)*, <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/e03/03e.htm>.
5. R. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Claredon Press, Oxford, UK, 1987
6. A. Inc., *X-Ray Fluorescence (XRF)*. 2002: Bedford, MA, USA. p. 2.
7. J. Bermúdez, *Teoría y Práctica de la Espectroscopía de R-X*, Alambra, Madrid, 1967
8. R.F. Ruiz, F.C. Galisteo, C. Larese, M.L. Granados, R. Mariscal, J.L.G. Fierro. *Analyst*, **131** (2006) 590
9. M. Minsky. *Scanning*, **10** (1988) 128
10. C.S. Martín, *Microscopía confocal*. 2005: Madrid, España. p. 19.
11. V.C. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, 4, 1974
12. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, 1997
13. R.T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, Editorial Alhambra, S.A., Madrid, España, 1979
14. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Analytical Techniques in the Sciences, John Wiley & Sons, Ltd., 2004
15. G. Turrell, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, London and New York, 1972
16. L. Genzel and T.P. Martin. *Phys. Status Solid B*, **51** (1972) 91
17. L. Genzel and T.P. Martin. *Surf. Sci.*, **34** (1973) 33
18. S. Hayashi, N. Nakamori, H. Kanamori. *J. Opt. Soc. Jpn*, **46** (1979) 176

19. H.C.V.d. Hust, *Light Scattering by Small PArticles*, John Willey and Sons, New York, 1957
20. NUANCE, *What is FT-IR?*, <http://www.nuance.northwestern.edu/keckii/ftir1.asp>.
21. J.D. Mozo, M. Domínguez, E. Roldán, J.M. Mellado. *Electroanalysis*, **12** (2000) 767
22. R.C. Alkire, *Diffraction and Spectroscopic Methods in Electrochemistry*, Advances in electrochemical science and engineering, 9, Wiley-VCH, 2006
23. C.V. Raman. *Nature*, **108** (1921) 367
24. C.V. Raman and K.S. Krishnan. *Nature*, **121** (1928) 619
25. R.P. Pueyo, Ph.D., Universitat Politècnica de Catalunya, 2005
26. J.G. Contreras, *Espectroscopía Raman y estructura molecular*, 1, UNESCO, 1987
27. R.C. Mackenzie and B.D. Mitchell, *The Differential Thermal Investigations of Clays*, Mineralogical Society, London, UK, 1957
28. G.K. Wetheim, *The Mössbauer Effect*, Academic Press, New York and London, 1964
29. H. Franesfelder, *The Mössbauer Effect*, W. A. Benjamin, New York, U.S., 1962
30. R.A. Brand. *Nuclear Instrument Methods in Physics Research. B*, **28** (1987) 398
31. R.W. Chantrell and K. O'Grady. *Phys. D: Appl. Phys.*, **25** (1992) 1
32. M.I. Ltd., *Zetasizer Nano Series User Manual*, in *MAN0317*. 2004: Worcestershire, U.K. p. 270.
33. D.J. Shaw, *Introducción a la Química de Superficies y Coloides*, Editorial Alhambra S. A., Madrid, España, 1990
34. R.O. James and G.A. Parks. *Surface Colloid Sci.*, **12** (1982) 119
35. L. Sigg and W. Stumm. *Colloids Surf.*, **2** (1981) 101
36. I. Zeta-Meter, *Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes*. 1997: Staunton, VA, USA. p. 8.
37. M. Yamashita, T. Nishii, H. Mizutani. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 695

38. L.J.v.d. Pauw. Philips Tech. Rev., **20** (1958) 220
39. M.H. Falk and R.D. Issels. Int. J. Hyperthermia, **17** (2001) 1
40. J.R. Daniels, US 4,708,718, 1987
41. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson. J. Phys. D: Appl. Phys., **36** (2003) R167

“Electrochemists have greater potential.”

Anonymous

Capítulo 4 Primeros estadios de la electrooxidación de hierro

El estudio electroquímico de la oxidación de hierro en medios ácidos^[1], básicos^[2-5] y neutros^[6, 7] ha sido extensamente tratado. Aunque, el interés de esta tesis no se centra en el conocimiento de los primeros estadios de oxidación, parece interesante que antes de analizar los parámetros para la obtención masiva de nanopartículas de óxido de hierro, se realizara un análisis de los primeros estadios de formación de óxidos y determinar la influencia del medio electrolítico. Después de una revisión bibliográfica exhaustiva no se han encontrado estudios semejantes empleando los electrolitos amoniacales que se utilizaron en la presente tesis. Esta fue la principal razón por la que esta primera sección está dedicada al estudio del proceso de oxidación del hierro en los electrolitos Me_4NCl , $^n\text{Bu}_4\text{NBr}$, y $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, realizándose para ello voltametría cíclica, transitorios de corriente, y SNIFTIRS.

1. ***Voltametría Cíclica***

Se realizó un voltamograma cíclico para el electrodo de hierro en cada uno de los electrolitos amoniacales estudiados, todos a una concentración 0.04 M. La velocidad de barrido fue de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, el barrido de potencial se inició en $-1500 \text{ mV vs. Ag|AgCl}$ en dirección positiva y hasta un valor de 0 mV vs. Ag|AgCl , donde se invierte nuevamente el barrido hasta el potencial inicial (Figura 4-1).

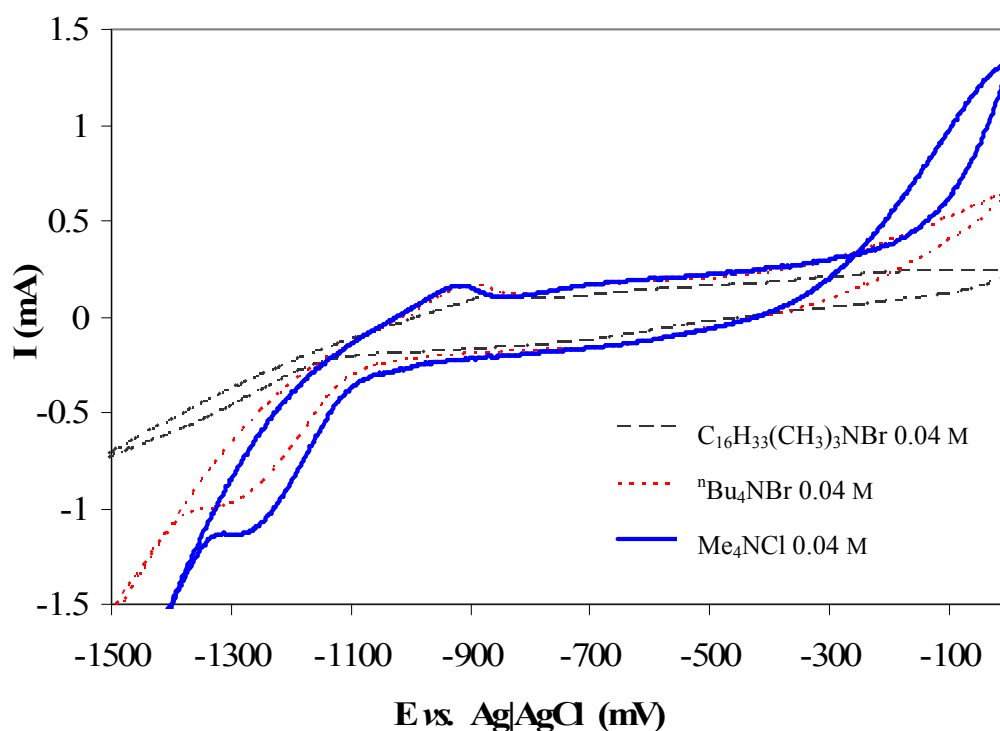


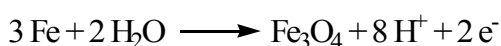
Figura 4-1. Voltametría cíclica para el electrodo de hierro realizado a temperatura ambiente en los electrolitos Me_4NCl 0.04 M; $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ 0.04 M; y $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ 0.04 M.

En los tres electrolitos empleados, en el barrido anódico se observa una señal aproximadamente a -900 mV vs. Ag|AgCl correspondiente a la oxidación de hierro metálico (Fe^0) a ión ferroso (Fe^{2+}), el cual reacciona con agua generando $\text{Fe}(\text{OH})_2$ según la Reacción 4-1.^[5]



Reacción 4-1

Se puede distinguir también una señal bastante amplia desde -800 a -500 mV vs. Ag|AgCl que corresponde a una serie de procesos de oxidación (Reacción 4-3). En este rango de potencial, la síntesis de Fe_3O_4 ocurre en la interfase $\text{Fe}^0|\text{Fe}(\text{OH})_2$, al mismo tiempo que se da la oxidación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formado a Fe_3O_4 en la interfase $\text{Fe}(\text{OH})_2|\text{disolución}$ ^[5].



Reacción 4-2



Reacción 4-3

Estas reacciones han sido propuestas por otros grupos en el estudio de la oxidación de hierro en medios alcalinos (5, 1, 0.1 y 0.01 M NaOH)^[3-5]. Las diferencias en el comportamiento voltamétrico para los tres electrolitos empleados son apreciadas tanto a potenciales muy negativos como a potenciales positivos. En la parte catódica aparece un pico entorno a $-1300 \text{ mV vs. Ag|AgCl}$ (antes de la evolución H_2), que es debido a la reducción de Fe_3O_4 o Fe_2O_3 formado en el proceso de oxidación^[4]. Este pico se desplaza hacia potenciales más negativos cuando el electrolito aumenta de tamaño y desaparece para $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$. Esto puede ser debido a la interacción entre el óxido formado y el tensoactivo amoniacal. Si el tensoactivo tiene cadenas cortas, la reducción del óxido se ve favorecida, mientras que la interacción con un tensoactivo de cadena más larga como el $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ provoca el uso de un mayor sobrepotencial para producir la reducción del óxido, pues previo a esta, es necesario la desorción de dicho tensoactivo (Figura 4-2).

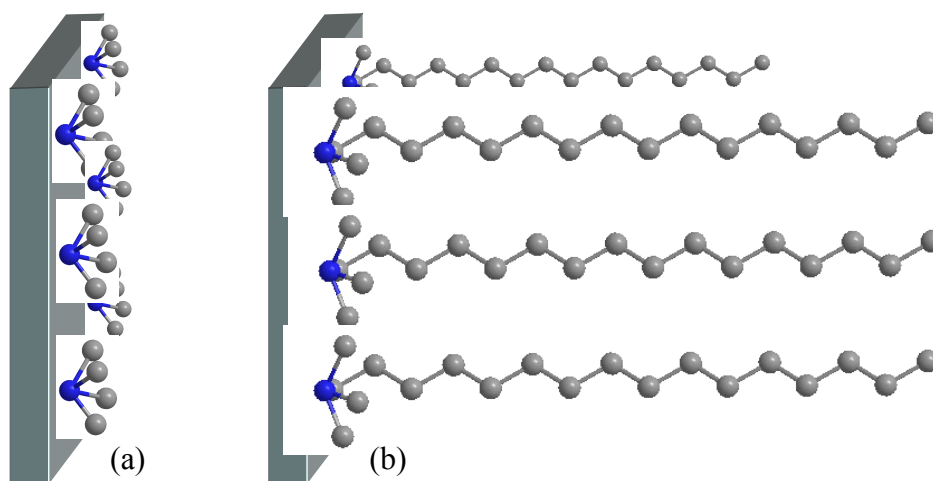


Figura 4-2. Representación esquemática de la adsorción de tensoactivos amoniacales de (a) cadena corta y (b) cadena larga sobre la superficie del electrodo.

En la parte anódica de la curva, las diferencias son aún más importantes. Al emplear Me_4NCl , aparece un entrecruzamiento en el barrido de vuelta. Este hecho comúnmente denota un proceso de nucleación y crecimiento de una nueva fase^[8-10].

Dicho comportamiento no ocurre cuando se utilizan los otros dos electrolitos. Este hecho también está relacionado con la adsorción de los electrolitos empleados sobre el electrodo de hierro. Una mayor adsorción produce una clara disminución de la posibilidad de formación de una nueva fase por impedimento estérico de las especies adsorbidas, requiriéndose en ambos casos mayores potenciales para producir la oxidación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

2. *Curvas transitorias*

Los transitorios de corriente obtenidos al aplicar diferentes potenciales es un método muy útil en la investigación de la formación de nuevas fases^[1, 2, 8, 9, 11-13]. Para estudiar el proceso de nucleación que fue observado cuando el hierro es oxidado en presencia de Me_4NCl , se realizaron transitorios de corriente. El mecanismo de nucleación tiene dos formas limitantes: instantánea y progresiva^[8, 13]. Con el fin de resolver qué mecanismo de nucleación es el que ocurre en nuestro sistema, se llevo a cabo el registro de las curvas corriente-tiempo aplicando potenciales que variaron desde -100 a 1000 mV durante un tiempo de 50 s. La disolución empleada fue de Me_4NCl 0.04 M. La dependencia de los transitorios de corriente para un crecimiento de nucleación bidimensional (2D) instantánea y progresiva debido a un crecimiento de núcleos solapados, puede ser expresada en términos de cantidades adimensionales, las cuales se representan en las ecuaciones 4-1 y 4-2 respectivamente.

$$I / I_m = t / t_m \exp \{ -((t / t_m)^2 - 1) / 2 \} \quad \text{Ecuación 4-1}$$

$$I / I_m = (t / t_m)^2 \exp \{ -2((t / t_m)^3 - 1) / 3 \} \quad \text{Ecuación 4-2}$$

Donde I es la densidad de corriente al tiempo t , I_m es el valor máximo de densidad de corriente observado al tiempo del máximo (t_m). Las representaciones adimensionales de I/I_m o bien $(I/I_m)^2$ versus t/t_m son ampliamente usados para determinar el tipo de crecimiento y nucleación al comparar los valores teóricos con los experimentales^[8].

Aunque las ecuaciones que se han utilizado han sido deducidas para un proceso de electrodeposición, se considera que para el presente sistema, el comportamiento es

muy similar. Es decir, átomos de hierro de la red metálica pueden ser oxidados átomo a átomo de forma bidimensional, donde esta oxidación puede ser instantánea o progresiva, dando lugar a una nueva fase.

Los transitorios de corriente medidos y ajustados a las ecuaciones anteriores se muestran en la Figura 4-3. Se puede observar que después de un incremento inicial muy corto de corriente debido al almacenamiento de carga en la doble capa, le sigue un máximo^[11] y una zona donde la corriente decae exponencialmente. Este máximo a tiempos cortos es característico de un proceso de nucleación y crecimiento^[11]. Como se observa en la Figura 4-3 existe un buen ajuste entre los datos experimentales y los teóricos correspondientes a la ecuación 4-1. Para valores más pequeños de unos 600 mV no se pudieron ajustar ambas curvas de forma precisa.

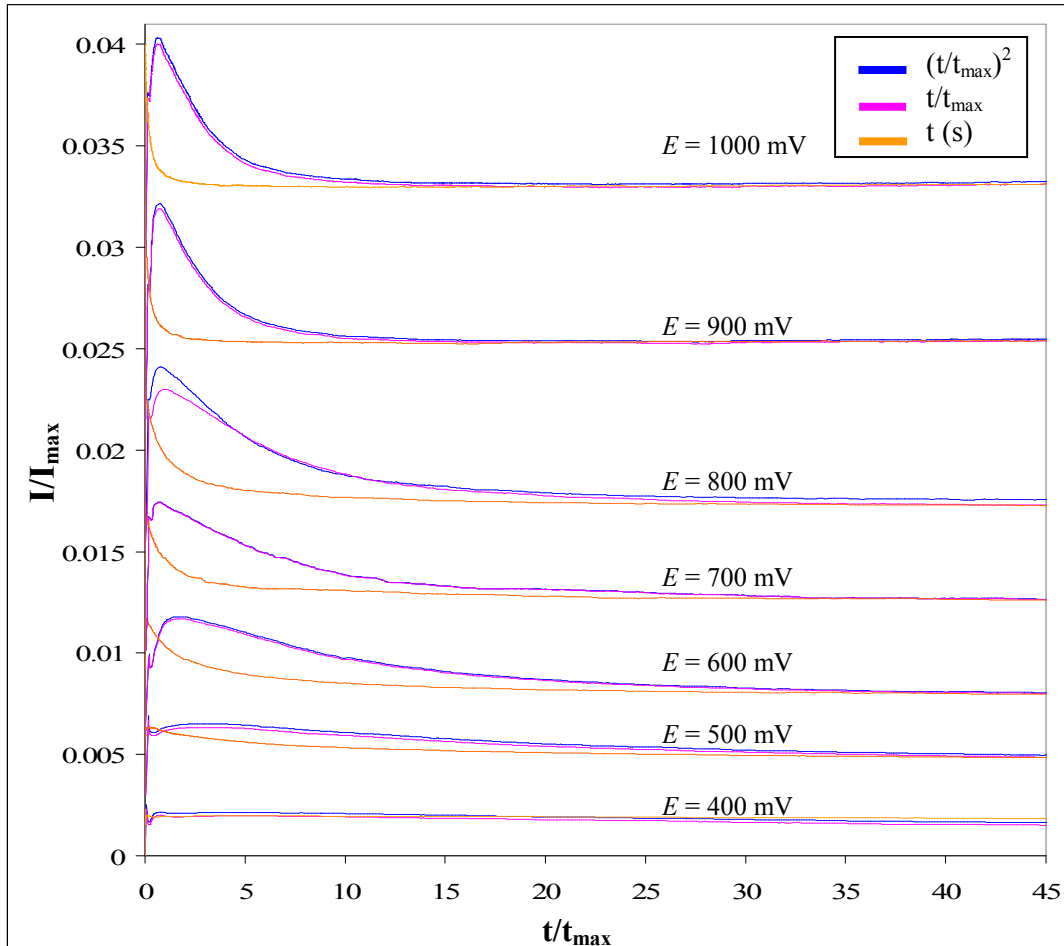


Figura 4-3. Valores experimentales y teóricos de los transitorios de corriente para I/I_m en función de t/t_m para la electrooxidación de hierro.

Del análisis de datos se concluye que la oxidación de hierro metálico se produce a través de un proceso bidimensional instantáneo, es decir, todos los núcleos son formados inmediatamente después de la aplicación apropiada de un sobrepotencial. De esto se deduce que el ión metálico formado lo hace a través de átomos de hierro que se encuentran en contacto directo con el electrolito.

Se realizaron estudios similares para los electrolitos $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ y $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ en el mismo rango de potencial, de -100 mV a 1000 mV. En ningún caso los transitorios de corriente presentaban un máximo.

Si se correlacionan las curvas voltamétricas con los transitorios de corriente, es claro que el comportamiento del sistema se ve influenciado por el medio electrolítico. El uso de un electrolito con sustituyentes de larga cadena alquílica inhibe en los primeros estadios de crecimiento el proceso de nucleación, requiriéndose como ya se ha comentado mayores sobrepotenciales para producir la oxidación del hierro con la formación de hidróxido y su posterior reacción para formar los óxidos de hierro.

Al representar los valores de corriente y tiempo como funciones logarítmicas ($\log I$ vs. $\log t$) se advierte que la corriente decrece linealmente con respecto a $\log t$. Esta corriente puede relacionarse con el tiempo siguiendo una ecuación del tipo (ecuación 4-3):

$$i = kt^p \text{ o bien } \log i = \log k + p \log t \quad \text{Ecuación 4-3}$$

De esta ecuación se obtuvieron los parámetros k y p en el tramo lineal (Figura 4-4). Ambos parámetros son indicativos de cambios en el mecanismo del proceso, los valores de los mismos se muestran en la Tabla 4-1 para distintos potenciales.

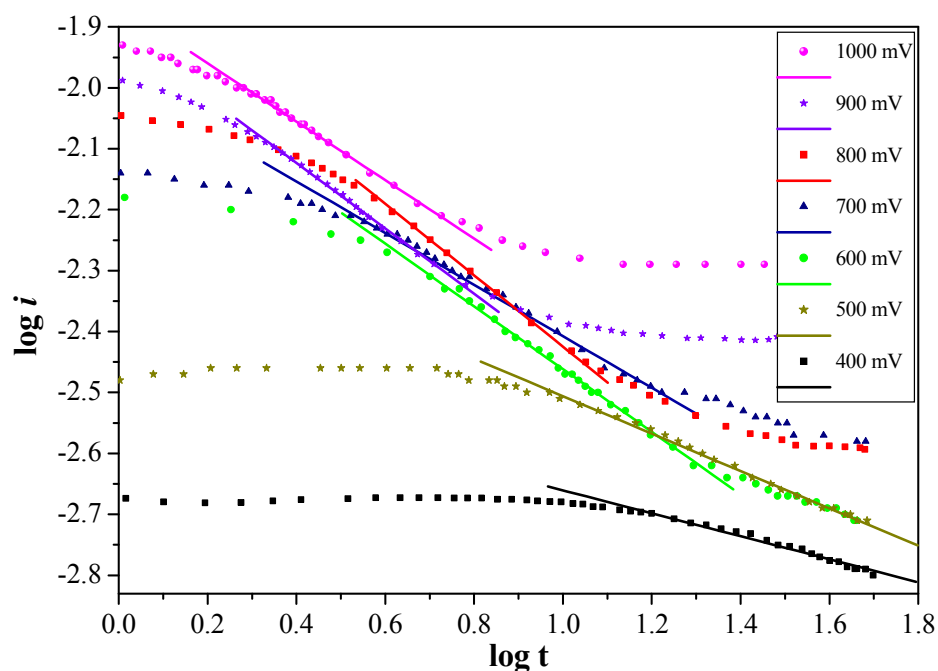


Figura 4-4. Representación logarítmica de corriente y tiempo ($\log i$ vs. $\log t$) para diferentes valores de potencial.

Tabla 4-1. Valores de p y k a los diferentes valores de E en los que se observa el máximo en las curvas de transitorio de corriente.

E_{aplicado} (mV)	p	K
400	-0.1888	3.375×10^{-3}
500	-0.3069	6.321×10^{-3}
600	-0.5144	1.129×10^{-2}
700	-0.5105	1.253×10^{-2}
800	-0.5717	1.418×10^{-2}
900	-0.5363	1.234×10^{-2}
1000	-0.5153	1.422×10^{-2}

Es evidente como ambos parámetros aumentan a potenciales menores de 600 mV, manteniéndose constantes para potenciales superiores a este. Por lo tanto se concluye que existen dos mecanismos diferentes dependiendo del potencial. Al representar el

potencial aplicado frente al $\log i$ para tiempos cortos de 1 segundo, según muestra la Figura 4-5 se distinguen dos claras pendientes $\left(\frac{\partial E}{\partial \log i} \right)_{t=1, E_a}$ cuyos valores son de 503 y

1212 mV/decada. Estos valores pueden ser asociados a las pendientes de Tafel de cada uno de los procesos que ocurren a potenciales mayores y menores de 600 mV. Para valores menores el proceso de transferencia es más rápido. El sistema muestra un mecanismo donde sobre el hierro se forma una capa de óxido de hierro o mezcla de ellos (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 o $\text{Fe}(\text{OH})_3$), cuya composición es función del potencial. Mientras que a potenciales mayores de este valor, los transitorios de corriente indican que la capa de óxidos formada presenta una estructura doble^[6]. En este caso, el proceso de transferencia es más lento y los cambios en la composición de los óxidos está determinada por difusión de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en la interfase Fe/óxidos. Para clarificar el proceso se muestra de forma esquemática ambos mecanismos (Figura 4-6).

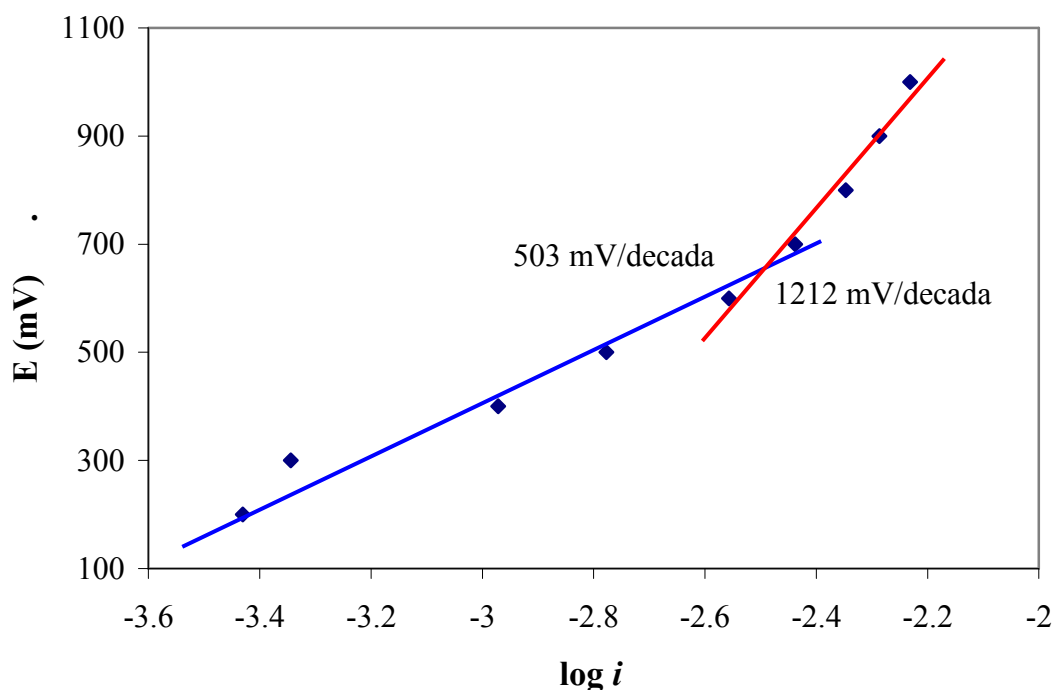


Figura 4-5. Representación gráfica de $\log i$ obtenida en $t = 1$ s de reacción, con respecto a E_{aplicada} .

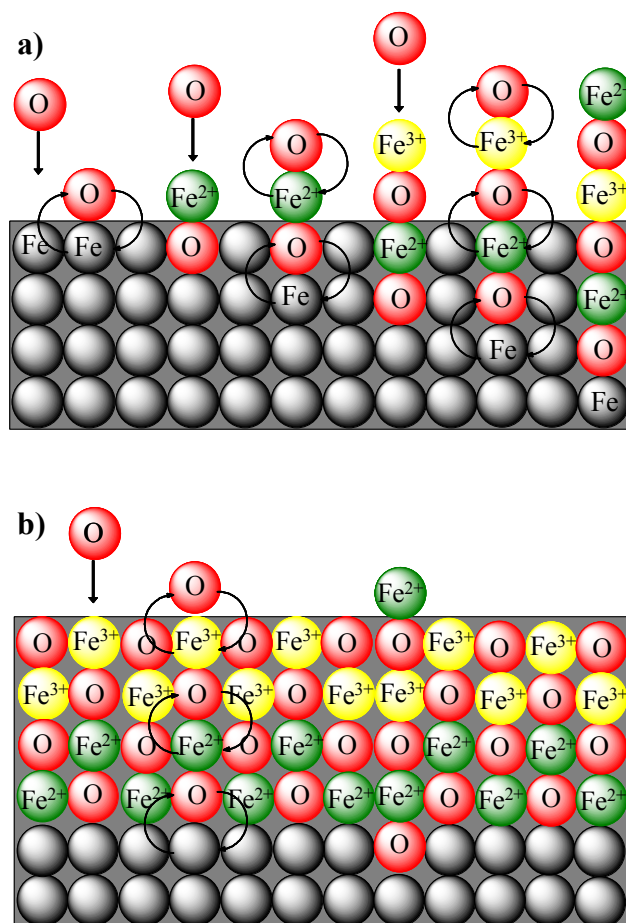


Figura 4-6. a) Proceso de transferencia rápido; b) proceso de transferencia lento.

O = Especie oxigenada (e.g. OH^- , H_2O , O_2).

3. Espectroscopía Infrarrojo *in-situ* (SNIFTIRS)

Para corroborar los resultados deducidos del estudio electroquímico, se obtuvieron espectros de infrarrojo durante el proceso de oxidación de hierro metálico, utilizando como medio electrolítico Me_4NCl 0.04 M. Se optó por este medio debido a la existencia como ya se ha comentado de un proceso de nucleación y crecimiento. Conjuntamente, se pensó que resultaría más sencillo, *a priori*, la asignación de las señales vibracionales.

Debido a su estructura espinela, las bandas correspondientes a magnetita se encuentran en la región de bajas frecuencias^[14]. El espectro de FT-IR para Fe_3O_4 muestra bandas resueltas en la región entre $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ para vibraciones típicas de la red del óxido (Figura 4-7)^[14]. Cuando el tamaño de partícula es pequeño del orden de

15 nm y menores puede mostrar bandas a 3400 y 1630 cm^{-1} que son típicas de adsorción de agua o grupos hidroxilo^[15].

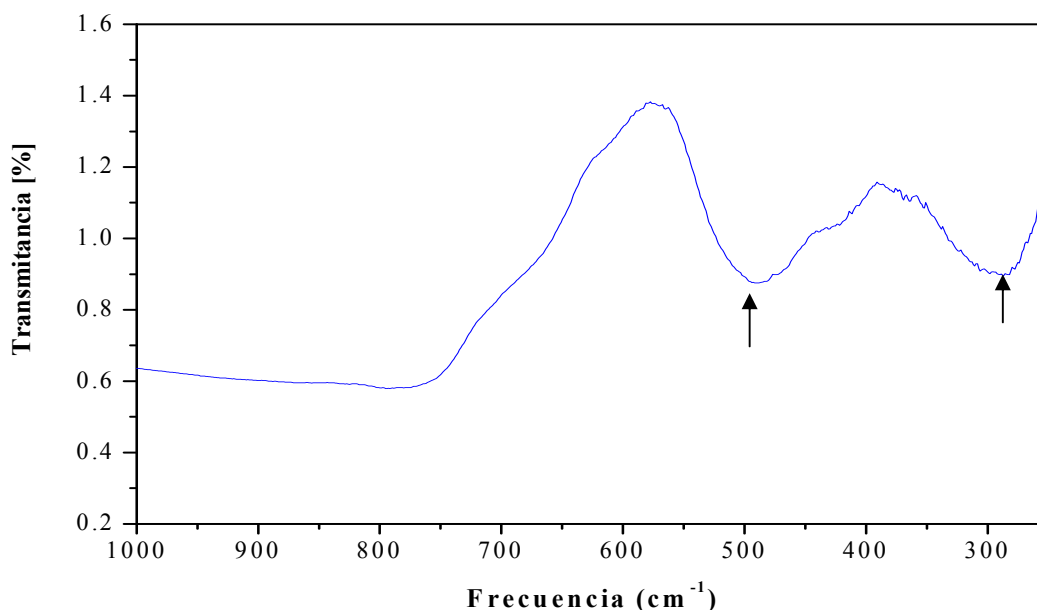


Figura 4-7. Espectro IR-TF para Fe_3O_4 en el rango de frecuencias de 1000 a 250 cm^{-1} , donde se señalan las bandas de red en 500 y 270 cm^{-1} .

El óxido de hierro, maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) también posee una estructura espinela, y su espectro de FT-IR (al igual que en el caso de Fe_3O_4) presenta bandas asignadas a agua y grupos hidroxilo, pero con mayor intensidad^[14]. Esto es debido a que la estructura cristalina de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ permite una mayor adsorción de estas moléculas sobre su superficie (Figura 4-8). La diferencia espectral entre ambos óxidos ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4) reside en las bandas a 430 y 640 cm^{-1} que se observan en el espectro de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, las cuales no se presentan en el espectro de una estructura espinela perfecta como magnetita^[16].

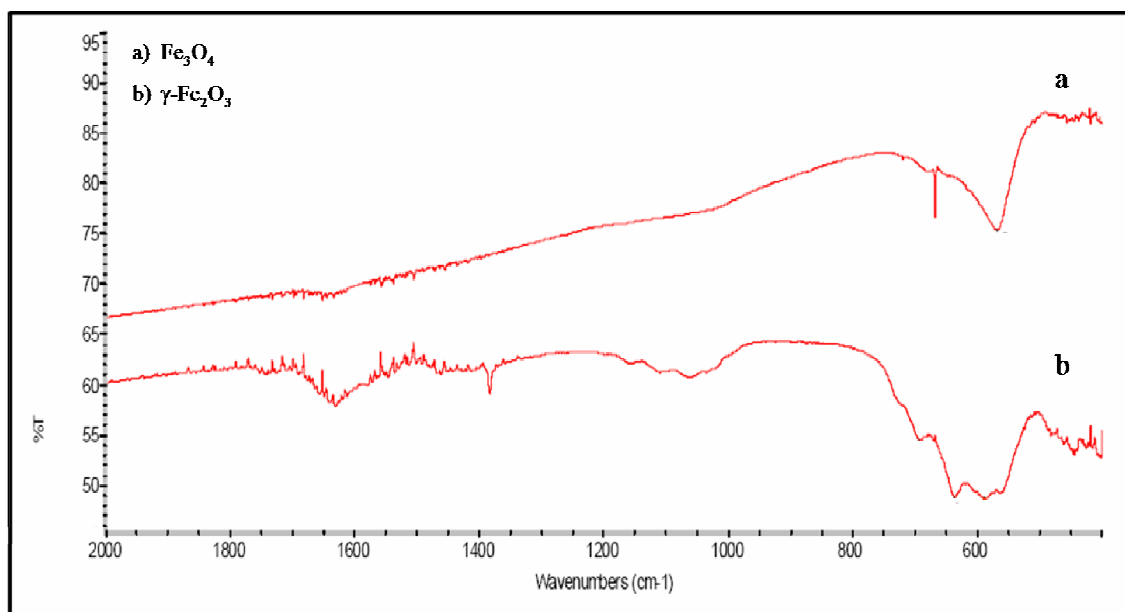


Figura 4-8. Espectros de FT-IR de Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [17].

Bewick *et al.* [3] estudiaron por SNIFTIRS la oxidación de hierro en una disolución de NaOH, donde se demostró que la especie $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es formada a un potencial de -1 V, el cual da una banda ancha en IR a 3633 cm^{-1} . Esta característica se debe principalmente a los cambios en la estructura y cantidad de agua en la doble capa. También señalan que entre los potenciales -0.8 y -0.6 V el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ generado disminuye, debido a su oxidación en una o más especies de Fe(III). Esto coincide con lo que observa en los voltamogramas del estudio. En el espectro de IR obtenido durante la realización del experimento electroquímico, aparecen bandas a 890, 800 y 640 cm^{-1} , las cuales señalan corresponden a diferentes especies de Fe(III), tal como FeOOH (ya sea $\alpha\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$ o $\delta'\text{-FeOOH}$), o bien $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En nuestro caso, los espectros de infrarrojo en todo el rango de frecuencias obtenido a un potencial de 600 mV (valor al que se comienza a observar el máximo de corriente) se muestra en la Figura 4-9. Los espectros fueron obtenidos en la región de $3800\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ cuando el sistema se sometía a una cronoamperometría con un tiempo de reacción de 1800 s. En esta figura se pueden observar dos espectros, el primero corresponde a los primeros minutos de reacción y el segundo al final de la misma. Los espectros muestran bandas anchas en el rango de frecuencia entre $3800\text{ y }2000\text{ cm}^{-1}$ y otra en torno a 1600 cm^{-1} . Estas bandas son típicas de la absorción de agua o grupos hidroxilo, como ya se ha comentado. También es apreciable que no existen diferencias entre ambos espectros, sólo el valor de la intensidad de las señales aumenta con el

tiempo de reacción. Si se realiza una ampliación en el rango entre 850 cm^{-1} y 500 cm^{-1} , el mínimo de frecuencia que en este caso se puede barrer, aparecen una gran cantidad de bandas de difícil asignación (Figura 4-10).

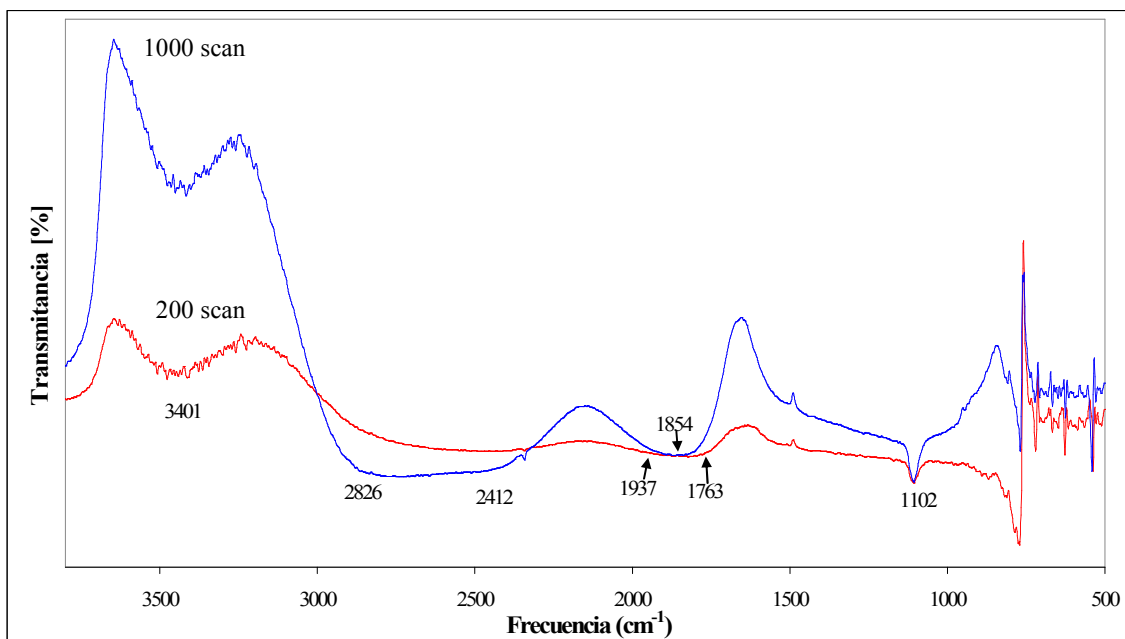


Figura 4-9. Espectros SNIFTIRS normalizado de la electrooxidación de hierro en Me_4NCl 0.04 M, a $E = 600\text{ mV}$.

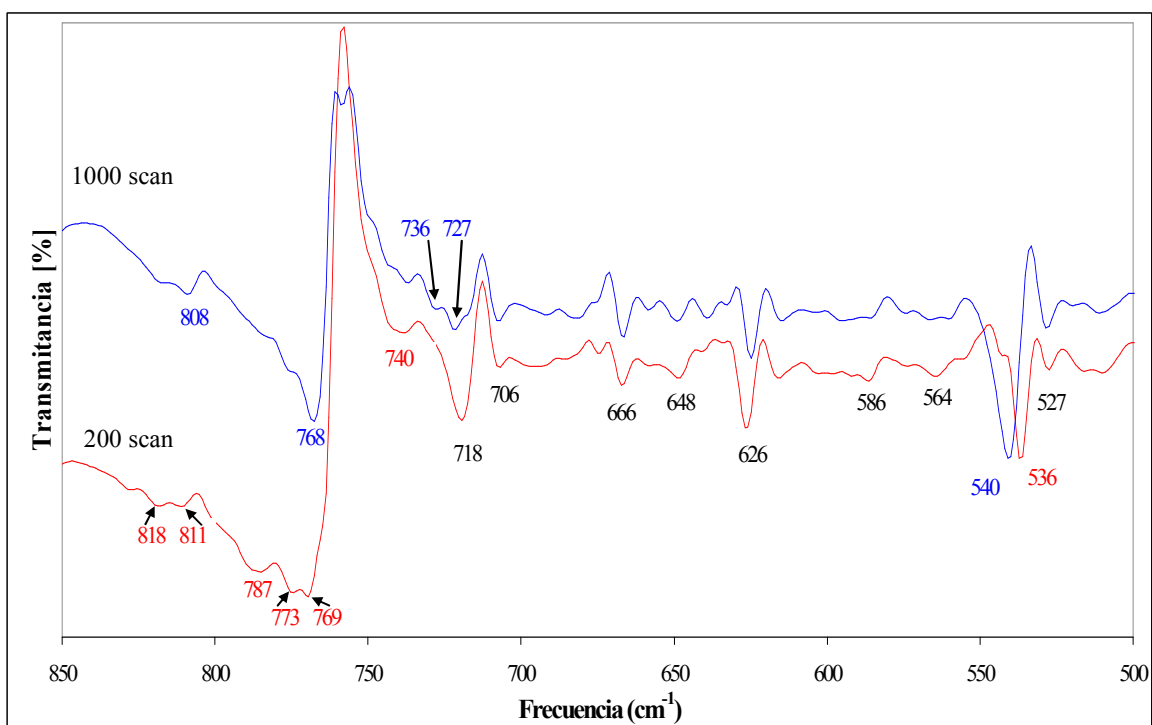


Figura 4-10. Ampliación del espectro SNIFTIRS en Figura 3-8 en el rango de 850 a 500 cm^{-1} .

Al comparar los espectros de inicio y final de reacción (Figura 4-10), se puede apreciar que algunas señales disminuyen en intensidad, mientras que nuevas bandas aparecen en el segundo espectro. Posiblemente, se tenga una mezcla de productos de reacción, en lugar de un producto final mayoritario. Intentar discernir a que especie corresponden cada una de las bandas observadas en los espectros resulta bastante complejo, sobre todo si la formación de todas las especies es factible al considerar las reacciones 4-4, 4-5 y 4-6^[18]:



En la bibliografía se encontraron una serie de espectros de TF-IR en los que se identifican a que especie de hierro corresponden las bandas de transmitancia^[3, 16, 19-21]. La Tabla 4-2 muestra los posibles óxidos de hierro y sus señales características, A partir de estos datos se intentaron identificar los productos generados durante la electrooxidación de hierro en los experimentos de SNIFTIRS.

De los datos (Tabla 4-2) se observa que las bandas características para identificar por IR a γ -Fe₂O₃ de Fe₃O₄, o cualquier otro óxido, se encuentran en el rango entre 1000 y 250 cm⁻¹. En nuestro caso, no es posible observar las señales que se encuentran por debajo de 500 cm⁻¹, impidiendo este hecho poder caracterizar por completo las especies generadas durante la electrooxidación.

La comparación de los datos obtenidos en este trabajo con los datos publicados por otros grupos de investigación, indican que posiblemente las especies α -FeOOH, γ -FeOOH, α -Fe₂O₃ y Fe₃O₄ sean las generadas durante la reacción. Un ejemplo de dicha comparación la proporciona la Tabla 4-3, donde las bandas se asignan a las especies siguiendo la Tabla 4-2. Un análisis similar se siguió al realizar los estudios de SNIFTIRS para las electrooxidaciones donde se aplicaba E = 700, 800, 900 y 1000 mV. Sin embargo, el solapamiento de señales y el hecho de que el rango de frecuencia llegaba hasta 500 cm⁻¹ no permiten asegurar totalmente que las especies propuestas sean las que en realidad son generadas durante la reacción.

Tabla 4-2. Tabla de IR-TF para las especies de óxidos de hierro.

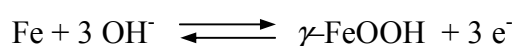
Especie	Banda	Frecuencia (cm ⁻¹)	Modos vibracionales
Ferrihidrita ^[19]	Ancha, intensa	3403	H ₂ O, tensión
	Hombro	1637	H ₂ O, deformación
	Ancha, intensa	617	Fe(II)–OH amorfo
	Ancha, intensa	447	Fe(II)–OH amorfo
γ -Fe ₂ O ₃ ^[3, 16]		690	
	Ancha	640	Fe–O, tensión
	Intensa	580	Fe–O, tensión
		430 – 400	
		360 – 305	
γ -FeOOH ^[20]	Ancha	1156	
	Estrecha	1021	
	Estrecha	745	
α -Fe ₂ O ₃ ^[19, 20]	Ancha, intensa	575 - 550	Fe–O, tensión
	Estrecha, intensa	482 – 463	Fe–O, tensión
	Estrecha, hombro	394 - 383	
	Estrecha, hombro	353 - 310	
α -FeOOH ^[19, 20]	Estrecha, hombro	3420	H ₂ O, tensión (adsorbida)
	Ancha, intensa	3200 - 3162	Fe–OH, tensión
	Estrecha, intensa	891 - 884	Deformación
	Estrecha, intensa	797	Deformación
	Intensa	630	Fe–O, tensión
	Estrecha, intensa	495	Fe–O, tensión
	Estrecha, intensa	270	Fe–O, tensión
Fe ₃ O ₄ ^[3, 16, 21]		1637	H ₂ O, deformación
		818.5	
		590 – 570	Fe–O, tensión
		400-375	

Tabla 4-3. Asignación de las bandas observadas en los espectros de la Figura 3-10 con especies de óxido de hierro.

Especie	Frecuencia (cm ⁻¹)
Ferrihidrita	606, 626
α -FeOOH	811, 626, 648
γ -FeOOH	768, 740
γ -Fe ₂ O ₃	648, 438
Fe ₃ O ₄	811, 586

Por otro lado, en la Figura 4-11 se muestra una serie de espectros de reacciones en las que el parámetro estudiado fue el E_{ox} aplicado. Todas ellas se registraron durante el inicio de la electrooxidación. Existen varios desplazamientos de bandas, así como variación en las intensidades, sin embargo, estos no son realmente apreciables. En otras palabras, durante los primeros estadios de la reacción, las especies generadas son las mismas (cualitativamente parecen no variar). Esto indica que el valor del potencial no parece tener un gran efecto en la generación inmediata de una especie (y no varias) de manera selectiva. Dicho fenómeno ya ha sido observado por otros grupos de investigación^[2, 3, 7].

Si se consideran que reacciones como 4-1 y 4-7^[22] pueden ocurrir simultáneamente, y los productos generados por estas (Fe(OH)₂ y γ -FeOOH, respectivamente) pueden reaccionar con las -OH o el H₂ disueltos en la disolución, se puede entonces explicar la presencia de todas las especies de hierro(III) oxigenadas antes mencionadas.



Reacción 4-7

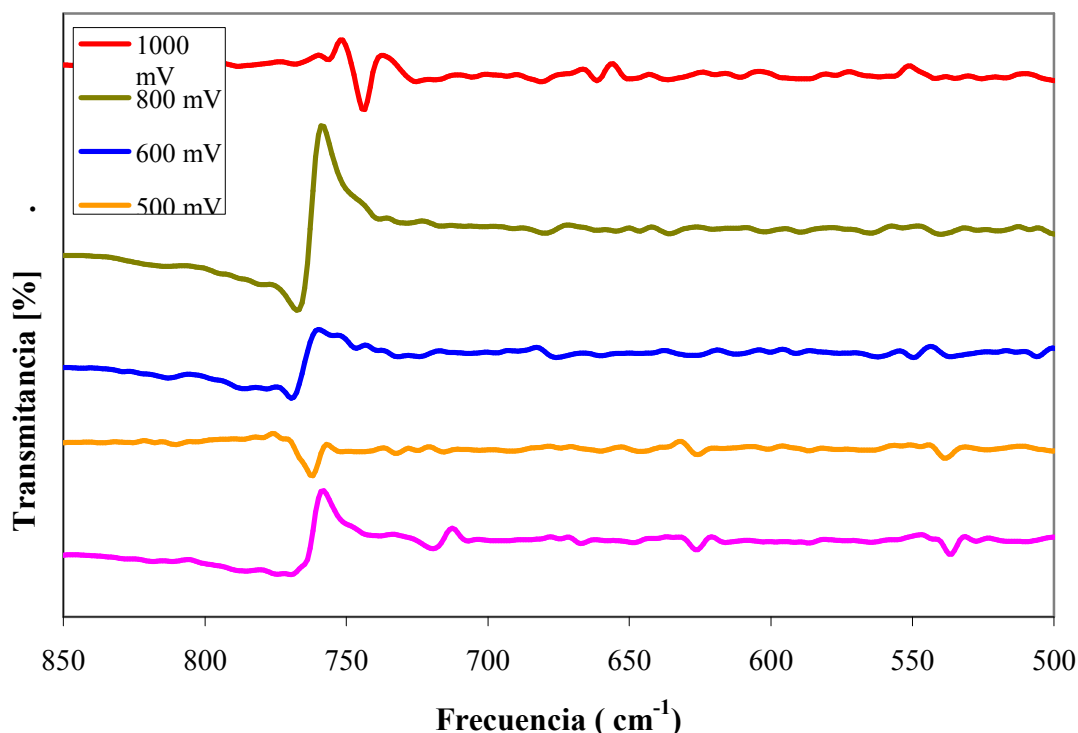


Figura 4-11. Espectro de SNIFTIR a diferentes potenciales de oxidación, $E = 400, 500, 600, 800$ y 1000 mV, durante el inicio de la reacción.

Del estudio de los primeros estadios de oxidación de hierro en los medios amoniacales empleados, se puede concluir que la oxidación de hierro comienza a potenciales en torno a -900 mV, donde la especie $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es la más probable. Al aumentar el potencial anódicamente, esta capa sobre la cual se absorbe el tensoactivo, sufre una oxidación a óxidos como el Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y oxihidróxidos en un mecanismo de nucleación cuando los potenciales son menores a 600 mV utilizando como tensoactivo aquel que presenta una menor longitud de cadena. A potenciales mayores el comportamiento es similar a los que muestran los otros tensoactivos con una oxidación generalizada y controlada más para un proceso de difusión que de transferencia de carga.

De los espectros de SNIFTIRS, no se pueden extraer conclusiones definitivas debido a la presencia de todas las especies a los potenciales de trabajo. Es claro también que aunque los electrolitos empleados no modifican la naturaleza de las especies que otros autores han encontrado en la oxidación del hierro, sí que tiene un efecto importante en cuanto al mecanismo, ya que estas moléculas se adsorben sobre las especies electroquímicamente formadas.

4. Referencias

1. P.D. Allen, G.J. Bignold, N.A. Hampson. J. Electrochem. Soc., **112** (1980) 239
2. S. Asakura and K. Nobe. J. Electrochem. Soc., **118** (1971) 536
3. A. Bewick, M. Kalaji, G. Larramona. J. Electroanal. Chem., **318** (1991) 207
4. P. Periasamy, B.R. Babu, S.V. Iyer. J. Power Sources, **58** (1996) 35
5. S.T. Amaral and I.L. Müller. J. Braz. Chem. Soc., **10** (1999) 214
6. N. Sato and M. Cohen. J. Electrochem. Soc., **111** (1964) 512
7. N. Sato and M. Cohen. J. Electrochem. Soc., **111** (1964) 519
8. M.E. Quayum, S. Ye, K. Uosaki. J. Electroanal. Chem., **520** (2002) 126
9. S.Y. Abé, L. Ugalde, M.A.d. Valle, Y. Trégouët, J.C. Bernede. J. Braz. Chem. Soc., **18** (2007) 601
10. K. Anuar, W.T. Tan, M.S. Atan, K. Dzulkefly, S.M. Ho, H.M. Jelas, N. Saravanan. Pacific J. Sci. Tech., **8** (2007) 252
11. C.S. Barin, A.N. Correia, S.A.S. Machado, L.A. Avaca. J. Braz. Chem. Soc., **11** (2000) 175
12. U. Hasse, S. Fletcher, F. Scholz. J. Solid State Electrochem., **10** (2006) 833
13. J. González-García, F. Gallud, J. Iniesta, V. Montiel, A. Aldaz, A. Lasia. Electroanalysis, **13** (2001) 1258
14. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, New York, N. Y., USA, 1996
15. R.T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, Editorial Alhambra, S.A., Madrid, España, 1979
16. A. Millan, F. Palacio, A. Falqui, E. Snoeck, V. Serin, A. Bhattacharjee, V. Ksenofontov, P. Gütllich, I. Gilbert. Acta Mater., **55** (2007)
17. V. Paliwal, Master of science, University of North Texas, 2006
18. A.V. Ramesh Kumar, R.K. Nigam, S.S. Monga, G.N. Mathur. Anti-Corr. Meth. Mater., **49** (2002) 111

19. M. Zic, M. Ristic, S. Music. J. Mol. Struct., **834-836** (2007) 141
20. M. Ristic, S. Music, M. Godec. J. Alloys Comp., **417** (2006) 292
21. R.Y. Hong, T.T. Pan, T.P. Han, H.Z. Li, J. Ding, S. Han. J. Magn. Magn. Mater., **310** (2007) 37
22. S. Franger, P. Berthet, J. Berthon. J. Solid State Electrochem., **8** (2004) 218

“Beautiful Evidence is about the theory and practice of analytical design.”

Edward Tufte

Capítulo 5 . Estudio de la formación en disolución de óxidos de hierro.

1. Parámetros de potencial (E) y corriente (i) aplicada.

Como ya se ha indicado en la introducción de esta tesis, la formación de nanopartículas de Fe_3O_4 por electrooxidación de una lámina de hierro es uno de los métodos más recientes y por lo tanto menos estudiado^[1-6]. En esta sección se analizará el comportamiento electroquímico de este sistema con la variación de los distintos parámetros que influyen en la formación de las mismas.

Para la síntesis de nanopartículas en el seno del electrolito a partir de la oxidación de hierro, es necesario aplicar potenciales o corrientes elevadas.^[4] Valores por debajo de 1V o corrientes menores a 10 mA requieren un tiempo largo de síntesis, este hecho hace que se genere menor cantidad de material, que las nanopartículas generadas se encuentren más aglomeradas y por último que pueda existir contaminación de las mismas con óxidos hidratados paramagnéticos, hecho indeseable. El primer parámetro que se varió fue el potencial, manteniendo todas los demás constantes (temperatura, agitación, medio electrolítico y concentración del electrolito). La Figura 5-1 muestra las curvas corriente tiempo obtenidas para distintos valores de este, y utilizando Me_4NCl 0.04 M como electrolito. Como se puede observar, los valores de corriente aumentan con el potencial aplicado; y para todos los casos, al inicio de la reacción hay un aumento importante de la corriente, después del cual se mantiene constante durante todo el tiempo de reacción. Si se representan los valores de corriente

máxima frente al potencial aplicado (Figura 5-2), se obtiene una relación de tipo exponencial donde, a potenciales bajos entorno a 1 y 5 V la variación de corriente es grande. Conforme el potencial aumenta, hasta alcanzar los 10 V (límite de potencial aplicable), la corriente no sufre el mismo incremento.

La aplicación de voltajes muy elevados provoca la evolución masiva de gas en ambos electrodos, *i.e.* en el ánodo se genera oxígeno, mientras que en el cátodo se genera hidrógeno. Estas reacciones que tienen lugar simultáneamente a la oxidación del hierro inhiben o enmascaran este proceso, produciéndose una degradación importante del electrodo. Por lo que se comprueba que en las condiciones de trabajo no es posible la aplicación de potenciales superiores a 10 V.

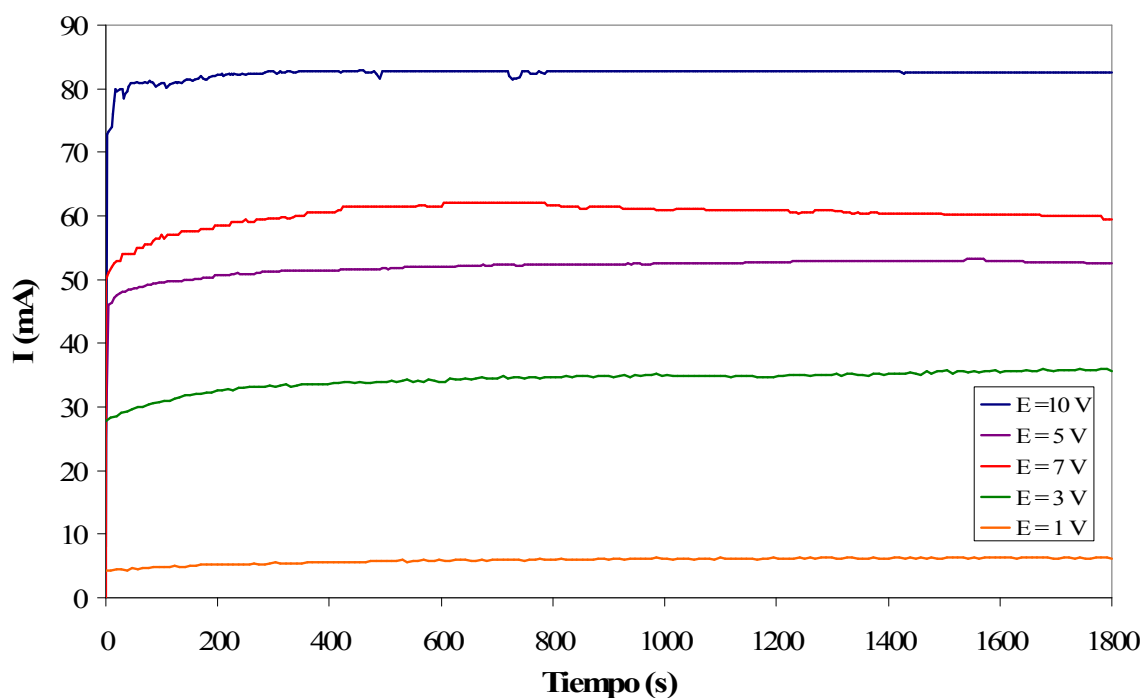


Figura 5-1. Variación de E aplicada en la síntesis de Fe_3O_4 en Me_4NCl 0.04 M a $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 1800$ s.

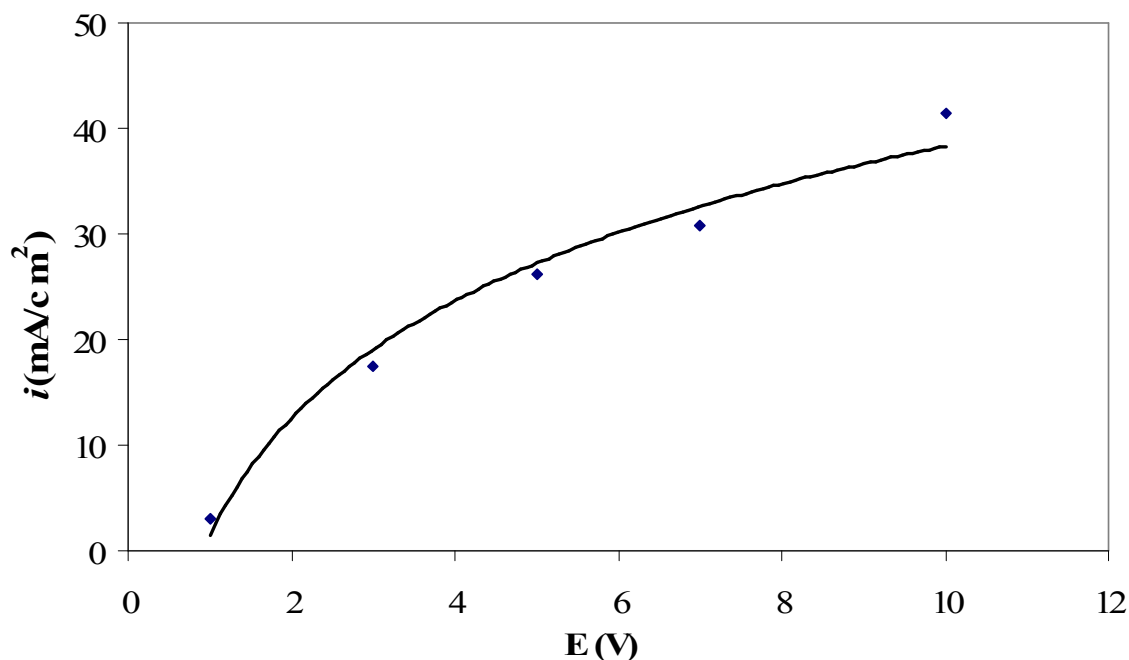


Figura 5-2. Variación de corriente máxima frente al potencial aplicado en $t = 900$ s de reacción.

De manera similar, se llevó a cabo el estudio variando la corriente, con el fin de encontrar el mayor rendimiento en la reacción de síntesis de magnetita. La Figura 5-3 muestra la variación del potencial con el tiempo para los distintos valores de corriente aplicados (i). Es evidente que a valores bajos de corriente entre 10 y 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ el potencial incrementa en los primeros estadios de reacción para después mantenerse constante. Por el contrario, si la corriente incrementa a valores superiores a 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, se producen importantes fluctuaciones de potencial, el cual alcanza valores superiores a 10 V. A partir de $t = 300$ y hasta $t = 1200$ s (dependiendo de la corriente aplicada) el potencial empieza a descender, fenómeno causado por la pérdida excesiva de masa del electrodo y por la degradación del mismo, situación análoga a la aplicación de potenciales altos.

Esta diferencia de comportamiento en el uso del método galvanostático o potencioestático es encontrada en la mayoría de los procesos electroquímicos^[7]. La aplicación de una corriente constante implica una velocidad del proceso en estudio constante, ya que la corriente es proporcional a la velocidad de reacción. Por el contrario, cuando se aplica un potencial el sistema mantiene este valor constante, pero debido a variaciones de la resistencia, la corriente varía durante el proceso, por lo que la velocidad del mismo también varía.

Cabe mencionar, que aunado a lo ya descrito, otro proceso ocurre cuando el E o i son muy altos, donde los iones de hierro (II)/(III) generados en el ánodo llegan al cátodo para ser reducidos a hierro metálico^[4, 8]. Este proceso ha sido confirmado por análisis espectroscópicos (rayos X y Mössbauer), donde la presencia de hierro metálico sólo fue observada en las experiencias realizadas a altos valores de potencial y/o corriente aplicada.

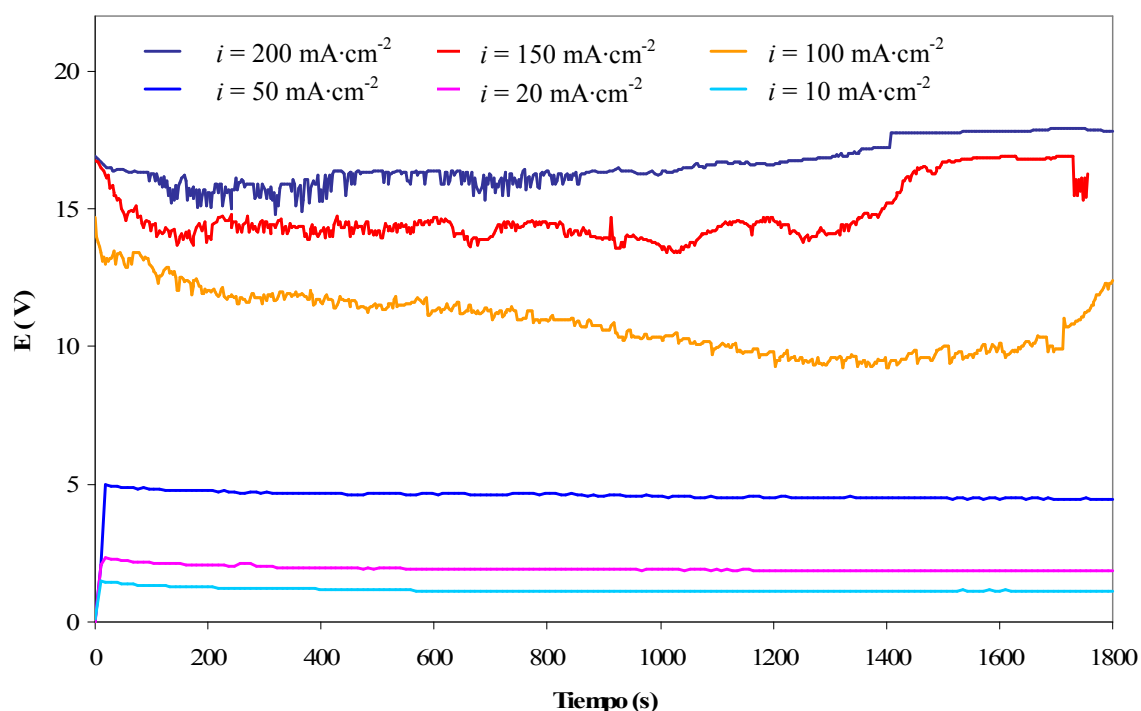


Figura 5-3. Variación de i aplicada en la síntesis de Fe_3O_4 en Me_4NCl 0.04 M a $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 1800$ s .

2. *Tamaño de cadena alquílica del electrolito soporte.*

Debido a que el cloruro de tetrametil amonio es una molécula cuyos grupos alquilo son de un átomo de carbono, se decidió estudiar la influencia del tamaño de la cadena alquílica de los tensoactivos. Para tal fin, se optó por el bromuro de tetrabutil amonio (${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$), un tensoactivo cuya cadena alquílica posee cuatro átomos de carbono.

Para ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$, se siguió el mismo procedimiento de estudio que en el caso de Me_4NCl . Para este caso también se registraron las curvas cronoamperométricas (I vs. t)

para distintos potenciales de oxidación (Figura 5-4). Al igual que en el caso de Me_4NCl , al inicio de la electrooxidación hay un aumento en la corriente casi lineal que tiende a un máximo. Sin embargo, para estas experiencias el tiempo de reacción empleado ($t = 1800$ s) no fue suficiente para alcanzar el máximo valor en corriente.

Al igual que en los sistemas con Me_4NCl , cuando se aplica $E \geq 10$ V, la corriente aumenta durante las primeras etapas de reacción, alcanzando un máximo en el que se mantiene prácticamente constante, y donde el electrodo es consumido a gran velocidad. Si se representa la corriente alcanzada a un $t = 900$ s frente al potencial (Figura 5-5) el comportamiento es de tipo exponencial. La causa de este fenómeno es la misma que cuando se emplea Me_4NCl 0.04 M como electrolito soporte de la electrooxidación de hierro.

La aplicación de altos valores de potencial promueven la evolución masiva de $\text{O}_{2(g)}$ e $\text{H}_{2(g)}$; estas reacciones provocan la disminución de corriente del proceso y una rápida degradación del electrodo. De igual modo, al aplicar altos valores de i al sistema, se generan nanopartículas de hierro metálico ($\alpha\text{-Fe}$), y la producción de Fe_3O_4 no es favorecida. Por esta razón, la aplicación de voltajes superiores a 10 V o corrientes muy elevadas no debe ser empleada.

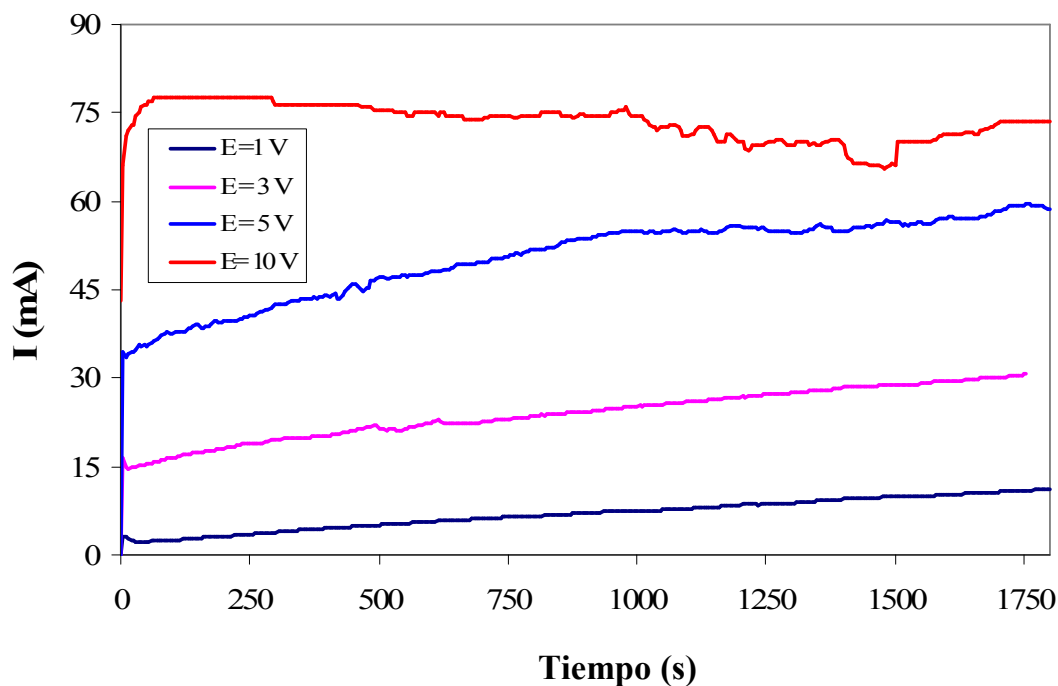


Figura 5-4. Cronoamperogramas para la electrosíntesis de Fe_3O_4 empleando Bu_4NBr 0.04 M, a $T = 60^\circ\text{C}$ y $t = 1800$ s.

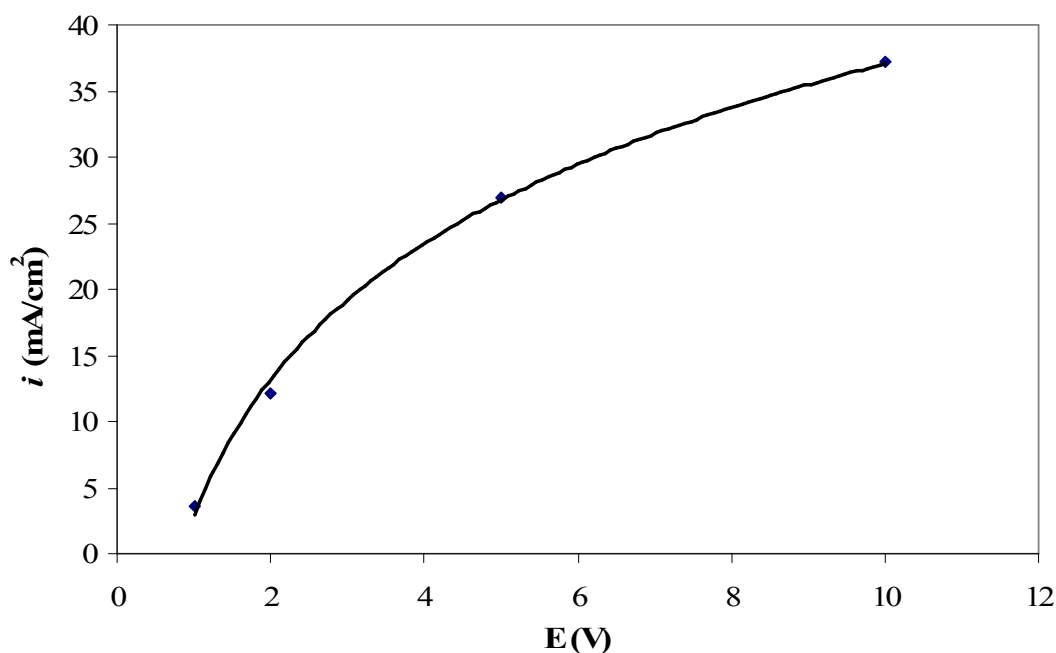


Figura 5-5. Representación gráfica de la variación de corriente con respecto al potencial aplicado a $t = 900$ s, al emplear Bu_4NBr 0.04 M.

Un tercer tensoactivo fue estudiado, bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$). Esta molécula posee una cadena alquílica larga de 16 átomos de carbono. En los resultados obtenidos con el tensoactivo $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ 0.04 M, no se muestran diferencias en las curvas i vs. E y E vs. i al compararlas con los electrolitos antes mencionados.

Se concluye entonces que la obtención de nanopartículas es posible con los tres tensoactivos utilizados. No encontrándose diferencias significativas en las curvas i vs. t y E vs. t , posiblemente debido a los altos valores de ambos parámetros necesarios para la producción de Fe_3O_4 en el seno de la disolución. Este comportamiento es claramente diferente a cuando se produce magnetita sobre el electrodo, donde el tensoactivo utilizado como ya se mostró tiene gran importancia en el mecanismo del proceso.

Esto no significa que no existan diferencias en el empleo de diferentes tensoactivos, pero estas sólo son apreciables en las propiedades del producto final (*e.g.* el tamaño de las nanopartículas obtenidas y propiedades coloidales).

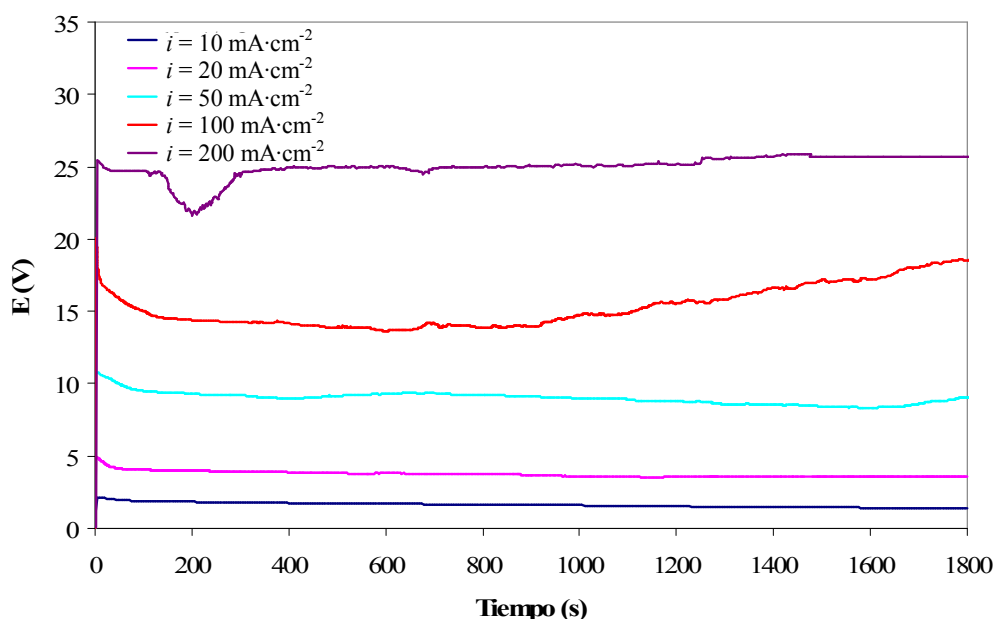


Figura 5-6. Curvas cronopotenciométricas para la generación de Fe_3O_4 empleando $^n\text{Bu}_4\text{NBr}$ 0.04 M a $T = 60^\circ\text{C}$ y $t = 1800$ s.

El papel que los electrolitos desempeñan (además de ser transportadores de carga) es el de actuar como un agente protector de la nanopartícula generada^[2], evitando que Fe_3O_4 se oxide completamente en agua para dar Fe_2O_3 ^[9]. Otra función que ejerce el electrolito soporte es el de estabilizador^[2, 10, 11], pues evita la formación de aglomerados y el crecimiento excesivo del material, logrando que se obtengan partículas de tamaño nanométrico (Figura 5-7).

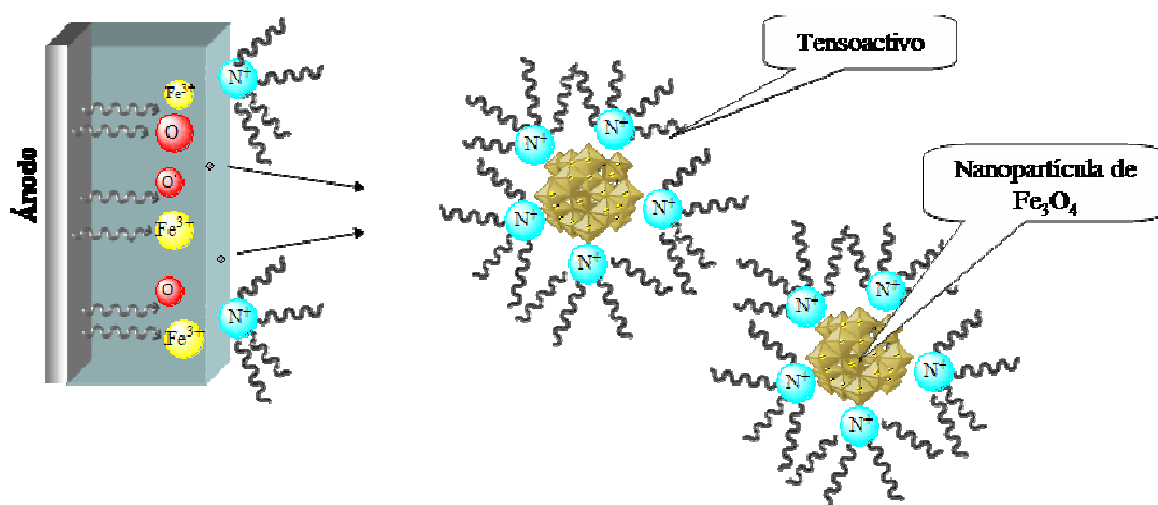


Figura 5-7. Representación esquemática de la oxidación de $\alpha\text{-Fe}$ en Fe_3O_4 en presencia de tensioactivos catiónicos.

3. Descripción del proceso electroquímico

Durante el proceso de síntesis se observaron distintos cambios visuales en la disolución electrolítica. Al inicio de la reacción, y comienzo de la oxidación, la disolución electrolítica (en un principio incolora) empieza a tomar una coloración, roja. El cual cambia a una coloración negra que se mantiene hasta que la reacción finaliza. Dichos cambios se pueden observar en la Imagen 5-1.

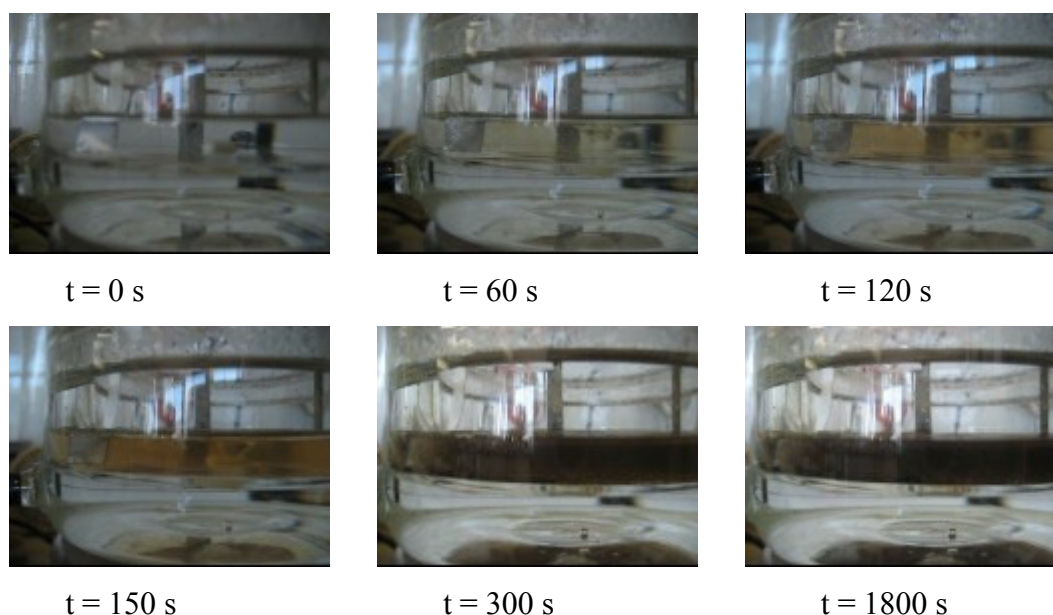


Imagen 5-1. Cambio en la coloración del electrolito. A $t = 0$ s, la disolución es incolora, a $t = 150$ s es roja, y a $t = 300$ s cambia a negro, hasta el final del tiempo de reacción.

El color rojo es indicativo de la formación de una mezcla de óxidos de hierro (goetita, α -FeOOH y hematita α -Fe₂O₃), mientras que el color negro, característico de la magnetita, indica su generación, obteniéndose en tamaño nanométrico. Los cambios visuales fueron muy útiles durante el proceso de obtención de Fe₃O₄, pues al darse cambio de color se asumía que la síntesis de Fe₃O₄ se llevaba a cabo.

Otro parámetro importante para generar magnetita es la distancia entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Si la distancia entre ellos era mayor de 1 cm, por ejemplo, 5 cm y la disolución no se agitaba durante el tiempo de reacción, entonces, no se percibe un cambio en la coloración, y sólo se observa durante la reacción un color rojo. Los análisis espectroscópicos de IR y rayos X del producto de dicha reacción

demonstraron que la naturaleza del material es una mezcla de α -FeOOH y α -Fe₂O₃. Sin embargo, al aplicar agitación, la coloración negra aparece pero el tiempo del cambio de coloración es de más de 5 minutos.

Como se ha indicado, el empleo de agitación también mostraba tener un efecto en el producto final de reacción. Se pensó que el uso de ultrasonidos podría favorecer la reacción y generar Fe₃O₄ como único producto. Para ello se empleó un generador de ultrasonido sumergido en la disolución durante el proceso de oxidación. A diferencia del sistema utilizado anteriormente, la temperatura no fue regulada, pues esta aumentaba debido a implosión de las burbujas de cavitación, llegando a alcanzar 70°C al final del tiempo de reacción. Aún cuando la naturaleza del producto final fue caracterizada como magnetita, las características del material obtenido no eran las deseadas. La distribución de tamaño era bastante ancha, y el fenómeno de agregación seguía siendo un problema (Imagen 5-2). Este fenómeno también ha sido observado por otros investigadores^[12, 13]. Por las razones expuestas, el empleo de ultrasonido fue descartado para la obtención del óxido de hierro, pues aún cuando el promedio de tamaño disminuía en unos cuantos nanómetros, la optimización no fue significativa.

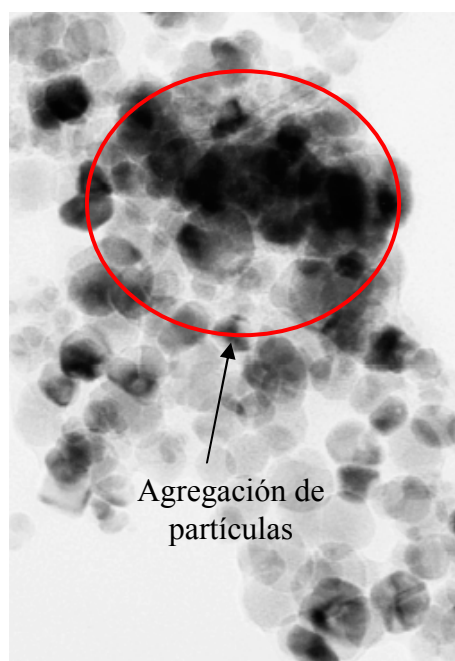


Imagen 5-2. Micrografías de Fe₃O₄ obtenidas en C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr 0.04 M, donde $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $t = 1800 \text{ s}$ aplicando ultrasonidos

Es muy conocido que en la síntesis de magnetita por coprecipitación, el pH del medio es muy importante, pues debe ser lo suficientemente básico para permitir la estabilidad de Fe_3O_4 , y que este no se oxide totalmente a Fe_2O_3 ^[14]. Durante el proceso de electrosíntesis, el pH del medio de reacción no fue manipulado, razón por la cual resultaba de interés conocer cómo variaba este valor en el transcurso de la misma. Durante todo el tiempo de síntesis, se realizaron medidas de pH a distintos intervalos de tiempo (Figura 5-8). Los datos adquiridos muestran que al inicio de la reacción, el pH de la disolución es ligeramente ácido (pH 5.1), incrementándose este valor hasta aproximadamente 12 al finalizar el proceso. Estos datos conjuntamente con el análisis de los productos de reacción, permitieron deducir qué posibles reacciones ocurren durante la electrooxidación de hierro.

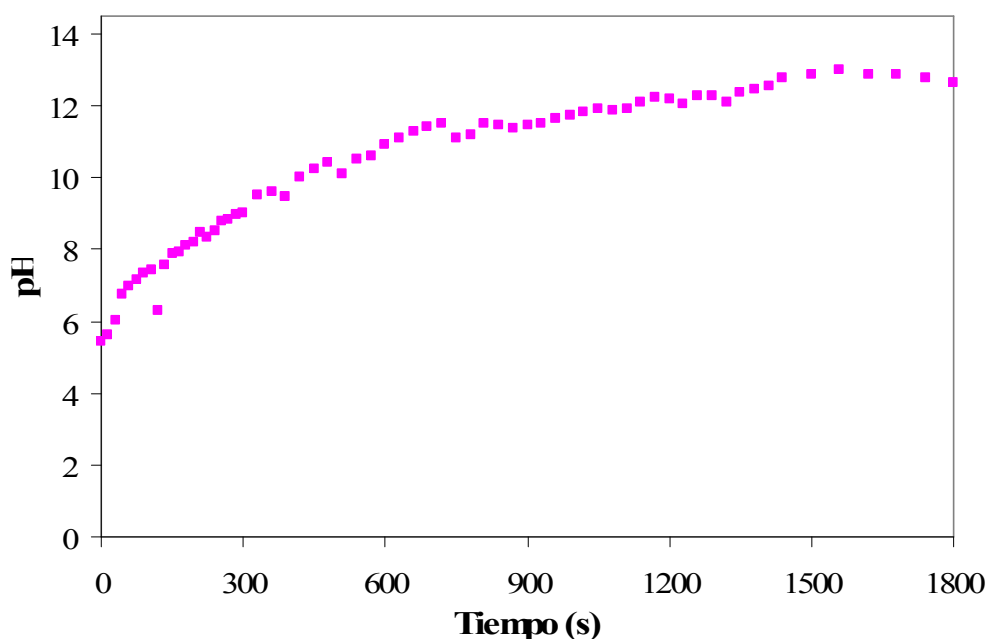
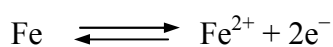
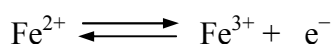


Figura 5-8. Variación de pH en el medio de reacción durante la electrosíntesis de Fe_3O_4 .

Al inicio de la reacción, en el ánodo, el Fe^0 es oxidado a ión ferroso (Fe^{2+}), y rápidamente a iones férrico (Fe^{3+}) debido a los altos valores de potencial o densidad de corriente impuestos (Reacción 5-1 y 5-2)^[3, 5].



Reacción 5-1



Reacción 5-2

Al mismo tiempo, la oxidación de agua que tiene lugar sobre el electrodo de trabajo (ánodo), genera protones (Reacción 5-3),



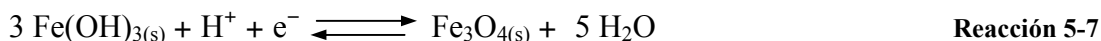
los cuales pueden ser reducidos en el contraelectrodo para formar gas hidrógeno (Reacción 5-4), mientras paralelamente, la reducción de agua también ocurre (Reacción 5-5):



Ya que los protones se consumen durante la reacción, se promueve el aumento en el pH de la disolución, fenómeno observado en las experiencias, llegando a registrarse valores de 12. Bajo tales condiciones, la formación y precipitación de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) se ve favorecida, produciéndose la reacción (Reacción 5-6):



Los iones $-\text{OH}$ generados en el cátodo (Reacción 5-5) alcanzan la superficie del ánodo por difusión (Reacción 5-2), proporcionando el medio básico necesario para que el hidróxido de hierro se forme. El hidróxido de hierro puede reaccionar de dos formas. Si el pH de la disolución no es lo suficientemente básico, puede deshidratarse y generar FeOOH de naturaleza antiferromagnética. Sin embargo, si el pH se encuentra entre 8 ó 9, el hidróxido férrico puede ser reducido en el cátodo para formar Fe_3O_4 , como se muestra en la siguiente ecuación (Reacción 5-7):



Se concluye, de acuerdo con los resultados experimentales, que la distancia entre el ánodo y cátodo es importante para la formación de Fe_3O_4 por el método de electrooxidación. Por lo tanto, si la distancia entre ánodo y cátodo es muy grande, la interfase cercana al ánodo no alcanzará el valor de pH necesario para formar $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Aún cuando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sea generado, no será reducido en el cátodo, o al menos no en cantidades apreciables. Por lo tanto, cuando la distancia entre los electrodos era mayor de 1 cm, la electrogeneración de Fe_3O_4 no ocurre durante el tiempo estándar de reacción,

obteniendo entonces una mezcla de hematita y goetita, ambos óxidos de hierro de naturaleza antiferromagnética.

Además de los parámetros electroquímicos de potencial y corriente, se evaluaron otras condiciones, tales como, temperatura ($T = 25, 60$ y 90°C), y concentración del electrolito soporte (0.04 M , 0.08 M y 0.12 M) durante el periodo de reacción. Los productos generados de cada electrosíntesis fueron recolectados, y lavados para analizarlos por espectrometría, microscopía, termogravimetría, curvas de imanación y movilidad electroforética.

La electrodeposición de nanopartículas sobre sustratos es a menudo incrementada por el aumento de la temperatura en el sistema^[15]. Si suponemos que el sistema aquí empleado podría ser análogo a una electrodeposición, resulta interesante ver el efecto que tiene esta sobre la síntesis de Fe_3O_4 . Para poder hacer comparativas las experiencias de diferente temperatura, la variable de i o E_{ox} impuesta fue mantenida constante. Se decidió aplicar en todos los casos una $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, manteniendo la concentración del electrolito del sistema en 0.04 M y agitando, registrándose la respuesta en E vs. t . En la Tabla 5-1, se muestran los valores máximos de potencial alcanzado a los 900 s de reacción para todos los casos.

Tabla 5-1. Variación del E con respecto a la temperatura a $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante la generación de Fe_3O_4 .

Electrolito	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	E (V)
Me_4NCl	25	12.8
	60	11.7
	90	10.0
$^n\text{Bu}_4\text{NBr}$	25	12.8
	60	10.1
	90	9.7
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	25	13.1
	60	12.7
	90	12.7

En los tres casos se puede apreciar que conforme la temperatura se va incrementando, E va disminuyendo, lo que indica que la reacción está siendo favorecida por la temperatura, pues la cantidad de trabajo requerida para que ocurra la reacción, al aplicar i , disminuye conforme la temperatura aumenta. Para los dos primeros casos

(Me₄NCl y ⁿBu₄NBr), el cambio en el potencial de 25 a 60°C, es importante, mientras que para C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr, la diferencia es poco significativa. La diferencia entre 60 y 90°C para Me₄NCl y ⁿBu₄NBr no resulta tampoco en una marcada diferencia. En general, al aumentar la temperatura en reacciones de electrodeposición, un incremento en la temperatura implica un aumento en el tamaño de partícula del material depositado^[16] y aumento en la cristalinidad^[17, 18], lo que se traduce como una disminución en los valores de potencial. Aunado a esto, el aumento de la temperatura de reacción aumenta la conductividad del electrolito por lo que los procesos de difusión se ven favorecidos.

En nuestro caso, el análisis de datos obtenidos por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (TEM), el sistema tiene un comportamiento contrario al que se encuentra en la bibliografía, pues conforme la temperatura aumenta, el tamaño de partícula disminuye. Por ejemplo, para Me₄NCl, el tamaño de partícula calculado a través de la ecuación de Scherrer es de aproximadamente 34 nm cuando T = 25°C. Por otro lado, cuando se incrementa la temperatura a 60°C, el tamaño disminuye a 23 nm. A 90°C, el tamaño alcanzado fue de aproximadamente 16 nm. Estos resultados pueden extrapolarse para ⁿBu₄NBr. En el caso de C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr, el tamaño del material parece no verse afectado por la variación de la temperatura de reacción. Una posible explicación puede ser nuevamente la fuerte adsorción de estos tensoactivos sobre las nanopartículas generadas, haciendo este hecho que tensoactivos como el C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr, que se adsorbe fuertemente impida rápidamente el crecimiento incontrolado de las nanopartículas, incluso a elevadas temperaturas.

Siguiendo esta tendencia, se puede asumir que el electrolito soporte juega un papel importante en las características del material obtenido, conforme el tamaño de la cadena alquílica crece, el tamaño del material se ve menos afectado por los parámetros variados.

Es importante mencionar que cuando las reacciones fueron llevadas a cabo a concentraciones de 0.08 y 0.12 M de tensoactivo, la respuesta electroquímica fue bastante diferente, como lo muestra la Figura 5-9. En ella se observa la variación del potencial del electrodo de hierro al aumentar la concentración del electrolito (en este caso Me₄NCl, donde $i = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, y T= 60°C). Se puede apreciar una disminución del potencial cuando aumenta la concentración, es decir, el proceso se ve favorecido. Para concentraciones muy altas del orden de 0.12 M la electrooxidación conduce al consumo

del electrodo después de unos 250 segundos. La posible causa de este efecto es la elevada conductividad del medio que produce el transporte de cargas de ánodo a cátodo a gran velocidad, aumentando así la velocidad del proceso^[19]. Se observó que el material de reacción obtenido en estas condiciones contenía α -Fe además de Fe_3O_4 . Al aumentar la concentración de iones Fe(II)/Fe(III) en el medio de reacción, y al aumentar el transporte de carga, se promueve la reducción de los iones de hierro en el cátodo, generando α -Fe^[20]. Se optó para este trabajo, después del análisis del material en las distintas concentraciones estudiadas, que la concentración de 0.04 M era óptima para mantener una buena conductividad y no generar el material a muy alta velocidad.

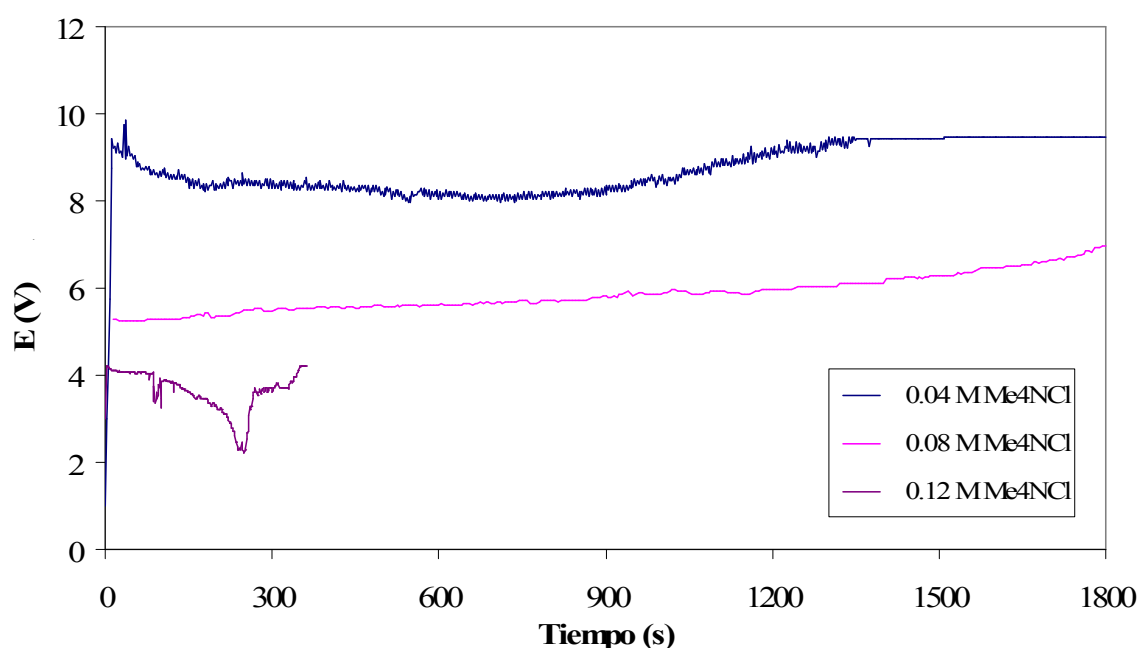


Figura 5-9. Síntesis de Fe_3O_4 a en Me_4NCl (0.04 M, 0.08 M y 0.12 M) a $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T=60^\circ$, $t = 1800 \text{ s}$.

4. Referencias

1. S. Franger, P. Berthet, J. Berthon. J. Solid State Electrochem., **8** (2004) 218
2. C. Pascal, J.L. Pascal, F. Favier, M.L.E. Moubtassim, C. Payen. Chem. Mater., **11** (1999) 141
3. C. Tsouris, D.W. DePaoli, J.T. Shor, US 6,179,987 B1, 2001
4. C.Y. Wang, G.M. Zhu, Z.Y. Chen, Z.G. Lin. Mat. Res. Bull., **37** (2002) 2525
5. T.-Y. Ying, S. Yiacoumi, C. Tsouris. J. Dispersion Sci. Tech., **23** (2002) 569
6. D. Zhang, Z. Liu, S. Han, C. Li, B. Lei, M.P. Stewart, J.M. Tour, C. Zhou. Nano Letters, **4** (2004) 2151
7. V.S. Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*, The electrochemical society series, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2006
8. M.T. Reetz, M. Winter, R. Breinbauer, T. Thurn-Albrecht, W. Vogel. Chem. Eur. J., **7** (2001) 1084
9. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, New York, N. Y., USA, 1996
10. J. Tang, M. Myers, K.A. Bosnick, L.E. Brus. J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 7501
11. F.-Y. Cheng, C.-H. Su, Y.-S. Yang, C.-S. Yeh, C.-Y. Tsai, C.-L. Wu, M.-T. Wu, D.-B. Shieh. Biomaterials, **26** (2005) 729
12. K.S. Suslick. Scientific American, **2** (1989) 80
13. Z. Xia, G. Wang, K. Tao, J. Li. J. Magn. Magn. Mater., **293** (2005) 182
14. A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth. Angew. Chem. Int. Ed., **46** (2007) 1222
15. C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Las Cruces, New Mexico, EEUU, 2007
16. S.J. Lade, M.D. Uplane, C.D. Lokhande. Mater. Chem. Phys., **63** (2000) 99
17. G. Riveros, J. Vásquez, H. Gómez, T. Makarova, D. Silva, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele. Appl. Phys. A, **90** (2008) 423
18. S. Cheng, G. Chen, Y. Chen, C. Huang. Opt. Mater., **29** (2006) 439

19. Z. Zong, H. Yu, L. Nui, M. Zhang, C. Wang, W. Li, Y. Men, B. Yao, G. Zou. *Nanotech.*, **19** (2008) 1
20. J.V. Zoval, R.M. Stiger, P.R. Biernacki, R.M. Penner. *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 837

“El plural de ‘anécdota’ no es ‘datos’.”

K. S. Suslick

Capítulo 6 Caracterización de las nanopartículas de Fe₃O₄

1. *Difracción de rayos X (XRD)*

Se emplearon distintas técnicas para caracterizar el material obtenido mediante electrosíntesis. Todas ellas han sido previamente descritas en la parte experimental, y todas son básicas para conocer las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas del producto en cuestión.

La Figura 6-1 muestra el diagrama de difracción de rayos X obtenido con radiación CuK_{α_1} para una muestra generada a 60°C con ⁿBu₄NBr 0.04 M a $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En la Tabla 6-1 se señalan los valores 2θ correspondientes a los distintos picos del diagrama de difracción, indexándolos a los planos cristalinos (h k l). Todas las líneas de difracción corresponden a Fe₃O₄ (JCPDS no. 00-001-1111, Figura 6-2). Cuando se varió el tensoactivo o la concentración durante el proceso de electrooxidación, no se observó ninguna diferencia apreciable en los diagramas de difracción.

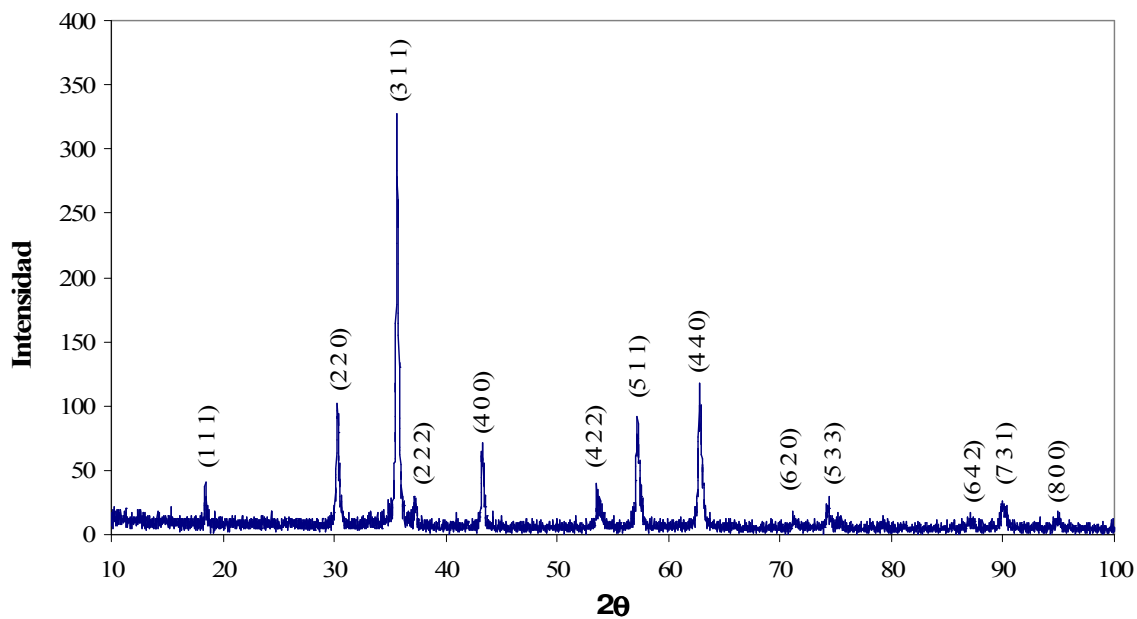


Figura 6-1. Difractograma del producto de electrosíntesis, con ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$ 0.04 M como electrolito soporte, $T = 60^\circ\text{C}$, $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $t = 1800 \text{ s}$.

Tabla 6-1. Indexación de los picos de de difracción de la Figura 4-1.

2θ ($^\circ$)	h k l
18.43	1 1 1
30.30	2 2 0
35.64	3 1 1
37.22	2 2 2
43.30	4 0 0
53.56	4 2 2
57.22	5 1 1
62.80	4 4 0
71.11	6 2 0
74.36	5 3 3
87.05	6 4 2
90.07	7 3 1
94.95	8 0 0

01-1111					Wavelength = 1.54056				
Fe ₃ O ₄					2 θ	Int.	h	k	l
Iron Oxide					18.277	6	1	1	1
					30.063	28	2	2	0
					35.451	100	3	1	1
Magnetite					37.120	11	2	2	2
Rad.: CuK _α λ : 1.54056 Filter: ZrO ₂ Beta d-sp					43.037	32	4	0	0
					53.546	16	4	2	2
Cut off Int: Film I/Icor:					57.166	64	5	1	1
Ref: Hanawalt et al. Annal Chem., 10, 475 (1938)					62.726	80	4	4	0
					70.783	6	6	2	0
					73.995	20	5	3	3
					79.077	5	4	4	4
Sys.: Cubic S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)					86.905	10	6	4	2
					89.931	32	7	3	1
a: 6.374 b: C: A: C:					94.378	10	8	0	0
α: β: γ: Z: 8 mp:1590					105.141	16	7	5	1
					110.059	6	8	4	0
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7 th Ed.					122.165	10	9	3	1
					127.190	20	8	4	4
Dx: 5.238 Dm : 5.175 SS/FOM: F ₁₉ = 8(0.077 , 33)					129.974	8			
					136.265	2			
εα: ηωβ: 2.42 εγ: Sign: 2V;					143.965	10	9	5	1
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7 th Ed.									
Color: Black									
PSC: cF56. Delete: see Brindley report. May – June, 1955. Mwt:									
231.54. Volume [CD]: 587.22.									



©2000 JCPDS–International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 6-2. Ficha JCPDS no.00-01-1111 correspondiente a la difracción de Fe₃O₄, la cual muestra los valores de 2θ con respecto a los planos cristalinos difractantes hkl.

Sin embargo, la variación de otros parámetros como el potencial o la corriente de oxidación sí tuvieron un efecto sobre la naturaleza del material. En la Figura 6-3 se puede observar el difractograma para una muestra utilizando como tensoactivo C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr 0.04 M y una $i = 200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, a $T = 60^\circ\text{C}$ durante un tiempo de reacción de 1800 s. En él observamos un pico de difracción en $2\theta = 44.7^\circ$ con una distancia interplanar de 2.02 \AA , el cual corresponde al plano (1 1 0) que se asigna a hierro metálico ($\alpha\text{-Fe}$)^[1]. La aparición de este pico se observa cuando el potencial o la densidad de corriente aplicado son superiores de $E_{\text{ox}} = 6 \text{ V}$; $i = 150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Este hecho se debe como, como ya se ha explicado previamente, a la reducción de iones hierro que llegan por difusión a la superficie del cátodo. En las condiciones de electrosíntesis, a menores voltajes y/o corrientes, la generación de estos iones es menor, donde los valores pH en que se encuentra el sistema, permite que los iones formen rápidamente los precursores de la magnetita, como es el hidróxido Fe(OH)₃.

Este fenómeno no sólo se observa a altos valores de i o E_{ox} . Al realizar la electrosíntesis a $T = 90^{\circ}\text{C}$, se observa el mismo pico de difracción a $2\theta = 44.7^{\circ}$, indicativo de que aún cuando la reacción de generación de Fe₃O₄ es energéticamente más favorable, a altas temperaturas la de formación de $\alpha\text{-Fe}$ también lo es, produciéndose Fe₃O₄ con cierta cantidad de hierro metálico.

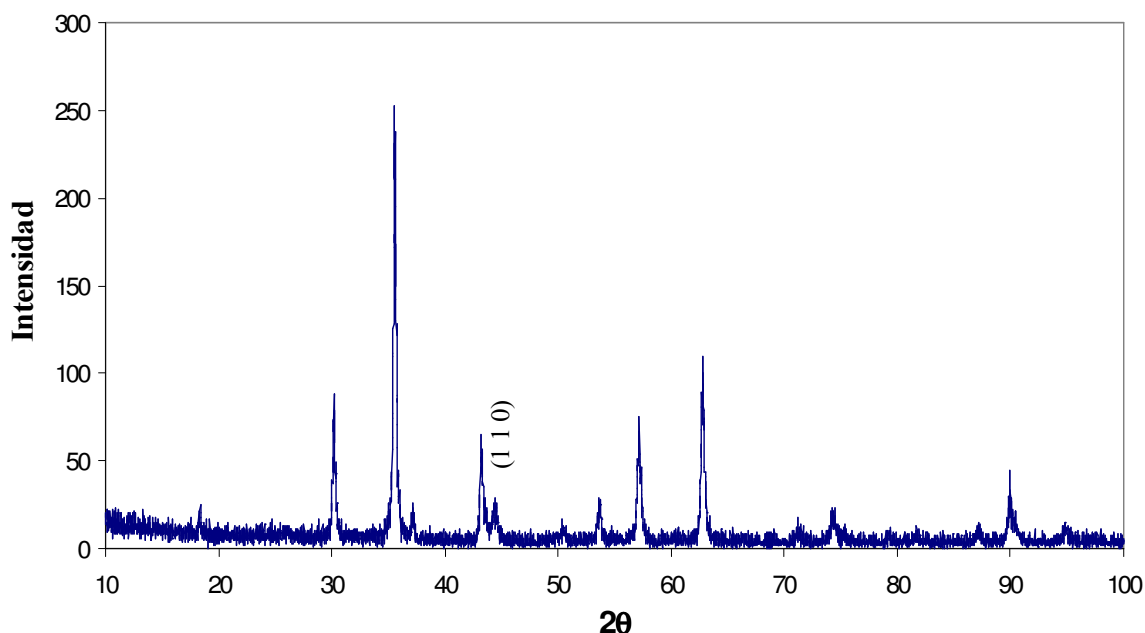


Figura 6-3. Difractograma de las nanopartículas generadas al imponer $i = 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a $T = 60^{\circ}\text{C}$ y empleando $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ 0.04 M . Todos los picos corresponden a magnetita excepto el pico a $2\theta = 44.7^{\circ}$ que corresponde al plano (1 1 0) de hierro metálico, subproducto de reacción.

A partir de la señal más intensa, asignada a (3 1 1), se pudo calcular el tamaño medio de cristal y por tanto de partícula, aplicando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 4-1)^[2]:

$$D = 0.9 \frac{\lambda}{\beta_d \cos \theta} \quad \text{Ecuación 4-8}$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X ($\text{CuK}_{\alpha_1} = 1.5418 \text{ \AA}$) β_d es la anchura de banda a media altura del pico de difracción (FWHM), mientras que θ es el ángulo que corresponde al pico de difracción, como se muestra en la Figura 6-4.

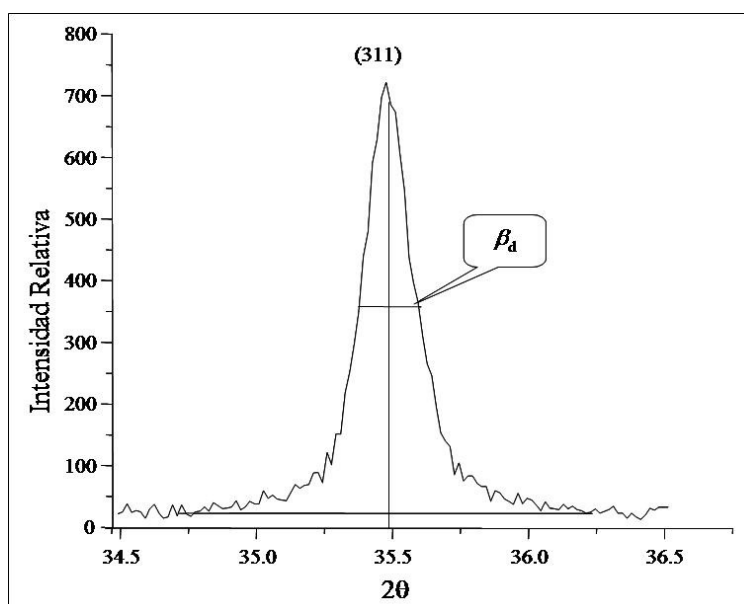


Figura 6-4. Ejemplificación de la obtención de datos a partir de un difractograma de XRD para el cálculo de tamaño de partícula empleando la ecuación de Debye-Scherrer.

Las Tabla 6-2 y 6-3 muestran los valores de diámetro encontrado para el material generado bajo las diferentes condiciones de trabajo.

Tabla 6-2. Determinación del tamaño medio de partícula del Fe₃O₄ electrosintetizado a 60°C, usando un electrodo con un área superficial de 1x1 cm², variando la *i* impuesta y el electrolito soporte.

Electrolito	<i>i</i> (mA·cm ⁻²)	β _d (°)	2θ (°)	D (nm)
Me ₄ NCl 0.04 M	50			
	100	0.39	35.54	21.5
	150	0.30	35.57	28.0
	200	0.31	35.53	26.5
nBu ₄ NBr 0.04 M	10	0.33	35.51	25.3
	50	0.32	35.45	25.7
	100	0.34	35.49	24.3
	150	0.34	35.52	25.0
	200	0.34	35.55	24.6
(C ₁₆ H ₃₃)Me ₃ NBr 0.04 M	50	0.34	35.57	24.5
	100	0.34	35.69	24.5
	150	0.34	35.61	24.2
	200	0.35	35.56	23.7

Tabla 6-3. Determinación del tamaño de partícula de Fe₃O₄ electrosintetizado a 60°C , usando un electrodo con un área superficial de 1x1 cm², variando la E_{ox} impuesta y el electrolito soporte.

Electrolito [0.04 M]	E _{ox} (V)	β _d (°)	2θ (°)	D (nm)
Me ₄ NCl	1	0.40	35.59	20.8
	3	0.36	35.58	23.1
	5	0.37	35.55	22.6
	7	0.37	35.58	22.2
	10	0.37	35.61	22.3
nBu ₄ NBr	7	0.36	35.54	23.2
	10	0.31	35.50	26.7

Los valores del tamaño de partícula extraído por esta técnica, como se aprecia, son muy semejantes, en torno a unos 22 nm de media. Con estos valores no se pudo extraer ninguna información sobre la influencia de los parámetros de síntesis. La medida de tamaño por este método puede estar afectada de errores sistemáticos, como ya ha sido indicado por otros autores^[3]. Por lo tanto, para poder obtener medidas más precisas del tamaño y morfología^[4] de las nanopartículas en función de las condiciones a las que fueron obtenidas, se empleó la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante la técnica de TEM se puede observar la forma esférica que presentan las partículas identificadas como Fe₃O₄ por rayos X (Imagen 6-1). A partir de las micrografías reveladas (para dicho fin se empleó el software IMAQ Vision Builder, V 5.0), se obtuvieron los diámetros del material electrogenerado al emplear diferentes electrolitos bajo diferentes condiciones de síntesis (*i*, E y T). De esta forma se construyeron las curvas de distribución de tamaño para las distintas experiencias realizadas, a partir de las cuales se obtuvo la media del tamaño de partícula de magnetita y la desviación estándar (Tabla 6-4 y Figura 6-5).

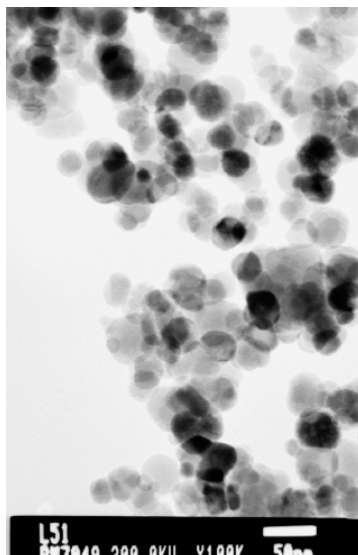


Imagen 6-1. Micrografía de nanopartículas de Fe₃O₄ obtenido bajo las condiciones de electrosíntesis siguientes: ⁿBu₄NBr 0.04 M, T =60°C con $i = 100 \text{ mA/cm}^2$ y $t = 1800 \text{ s}$

Tabla 6-4. Medidas del diámetro de partícula de Fe₃O₄ sintetizadas a diferentes i y/o E , y diferentes electrolitos soportes. Las medidas se realizaron a partir de micrografías TEM,

Electrolito [0.04 M]	$i \text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2}\text{)}$	$E(\text{V})$	Tamaño promedio (nm)	Desviación estándar (nm)
Me ₄ NCl	20		19	5
	100		22	4
	200		21	5
		3	34	9
		5	20	5
		7	19	4
		10	21	6
ⁿ Bu ₄ NBr	50		28	8
	100		16	4
	150		23	5
	200		14	4
C ₁₆ H ₃₃ (CH ₃) ₃ NBr	20		20	6
	100		23	3
	150		18	6
	200		20	5

La figura 4-5 muestra los histogramas a distintas densidades de corriente. Como se puede observar, al aumentar la densidad de corriente se produce una distribución de tamaños más estrecha, aun cuando el valor medio de las partículas se encuentra constantemente en torno a 22 nm. Se puede decir, que el único efecto notable al aumentar i es que un mayor número de nanopartículas poseen un mismo tamaño medio, no siendo determinante para su crecimiento la i aplicada. Esto indica, que si i aplicado es lo suficientemente alto para promover la oxidación de hierro y las condiciones del medio (pH, concentración del electrolito soporte, temperatura de reacción, etc.) son óptimas, el núcleo de magnetita que se forma es rodeado por el tensoactivo.^[5, 6] Este paso en el proceso de formación impide el aumento del tamaño de la partícula

La variación de tamaño que se muestran en los histogramas de la Figura 6-6 siguen un comportamiento similar al encontrado con la variación de i . A potenciales bajos *ca.* 3 V, el tamaño de partícula es mayor (32 nm), disminuyendo este cuando el potencial aumenta. A partir de un determinado potencial el tamaño y distribución se mantiene prácticamente constante. Aún cuando la distribución de tamaño de nanopartículas es más estrecha cuando ambos parámetros (i y E) aumentan, la aplicación de estos no debe exceder valores por encima de los cuales la producción de $\alpha\text{-Fe}$ es paralela a la generación de Fe_3O_4 .

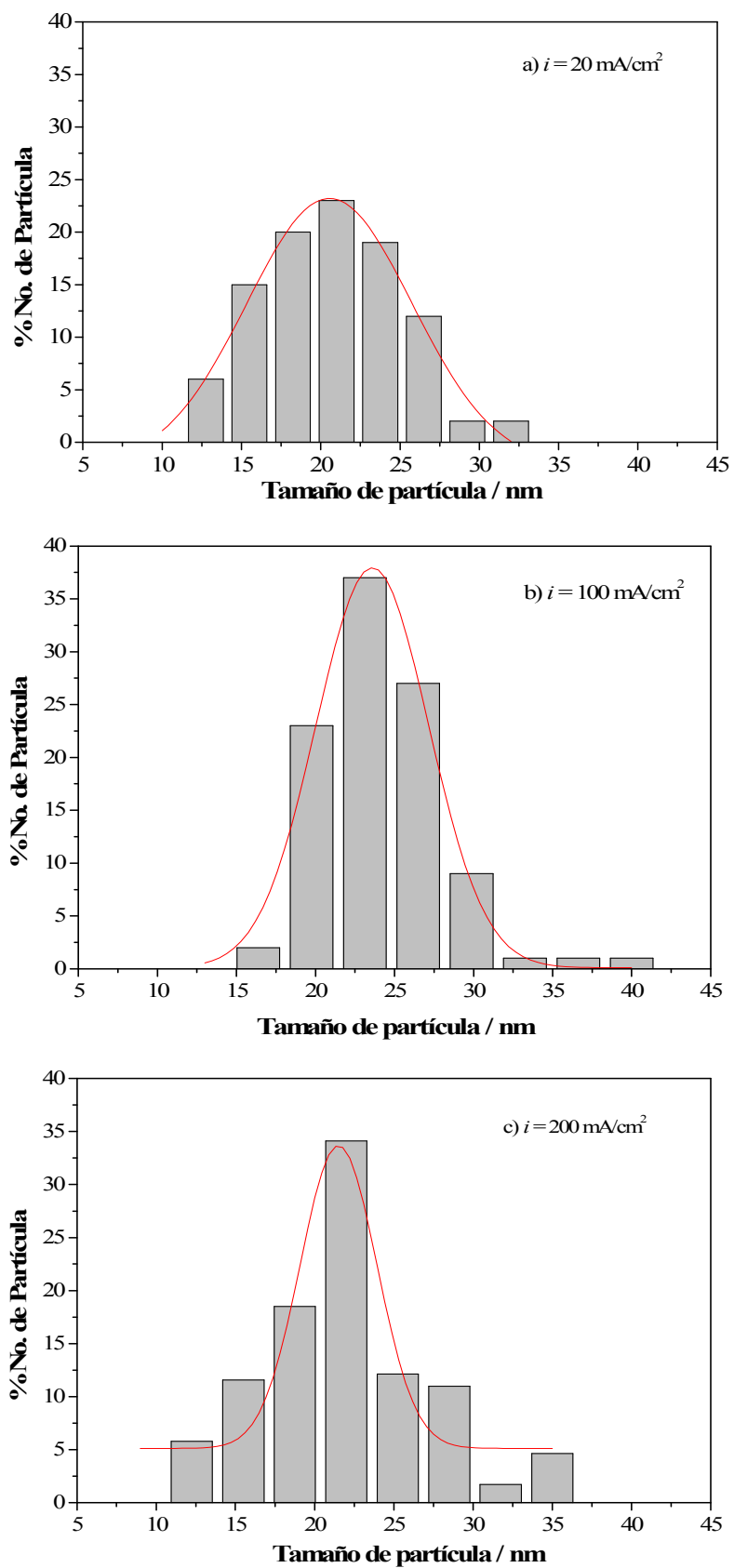


Figura 6-5. Histogramas de la distribución de tamaño de partícula de Fe_3O_4 obtenida en Me_4NCl 0.04 M a $T = 60^\circ\text{C}$, a diferentes valores de i : a) $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; b) $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; c) $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

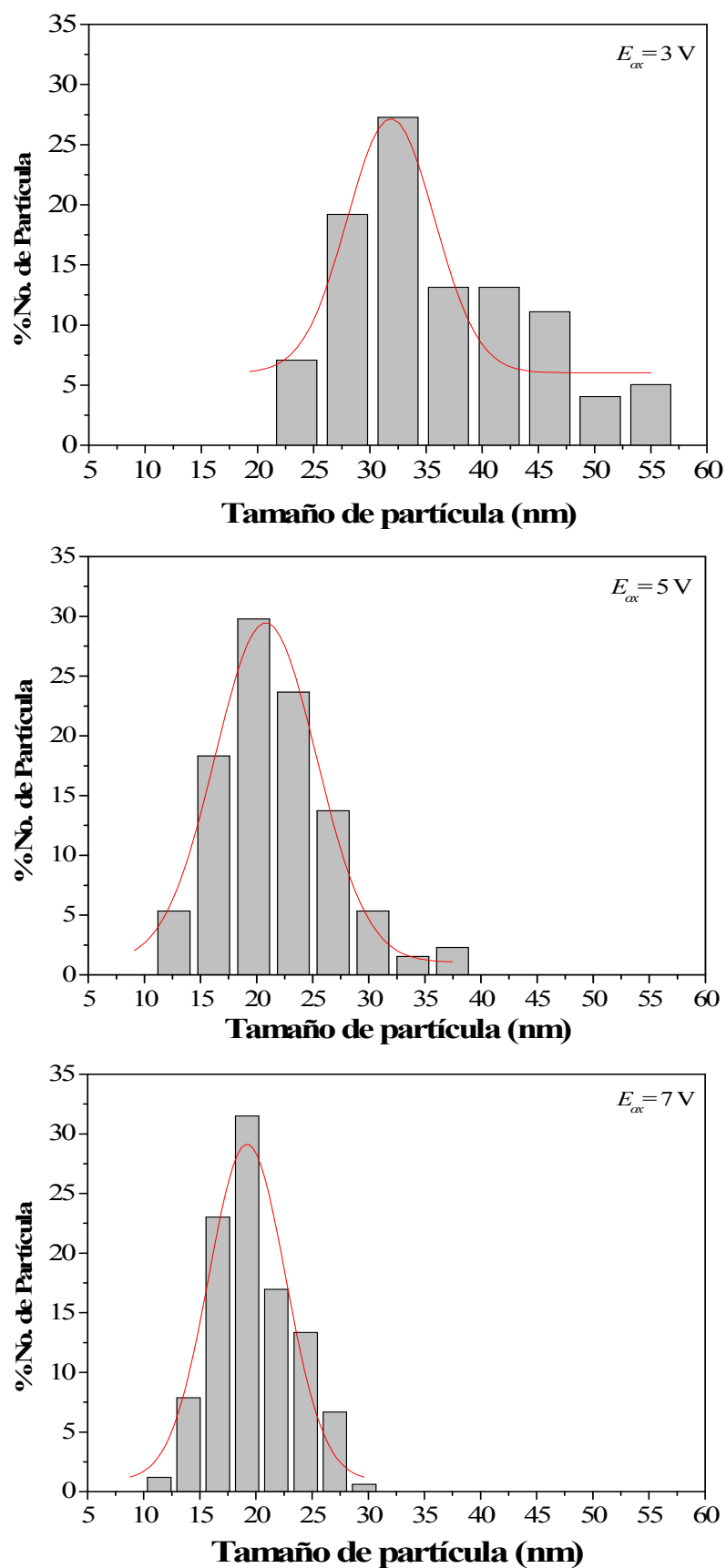


Figura 6-6. Histogramas de la distribución de tamaño de partícula de Fe_3O_4 obtenida en Me_4NCl 0.04 M a $T = 60^\circ\text{C}$, a diferentes valores de E_{ox} : a) 3 V; b) 5 V; c) 7 V; d) 10 V.

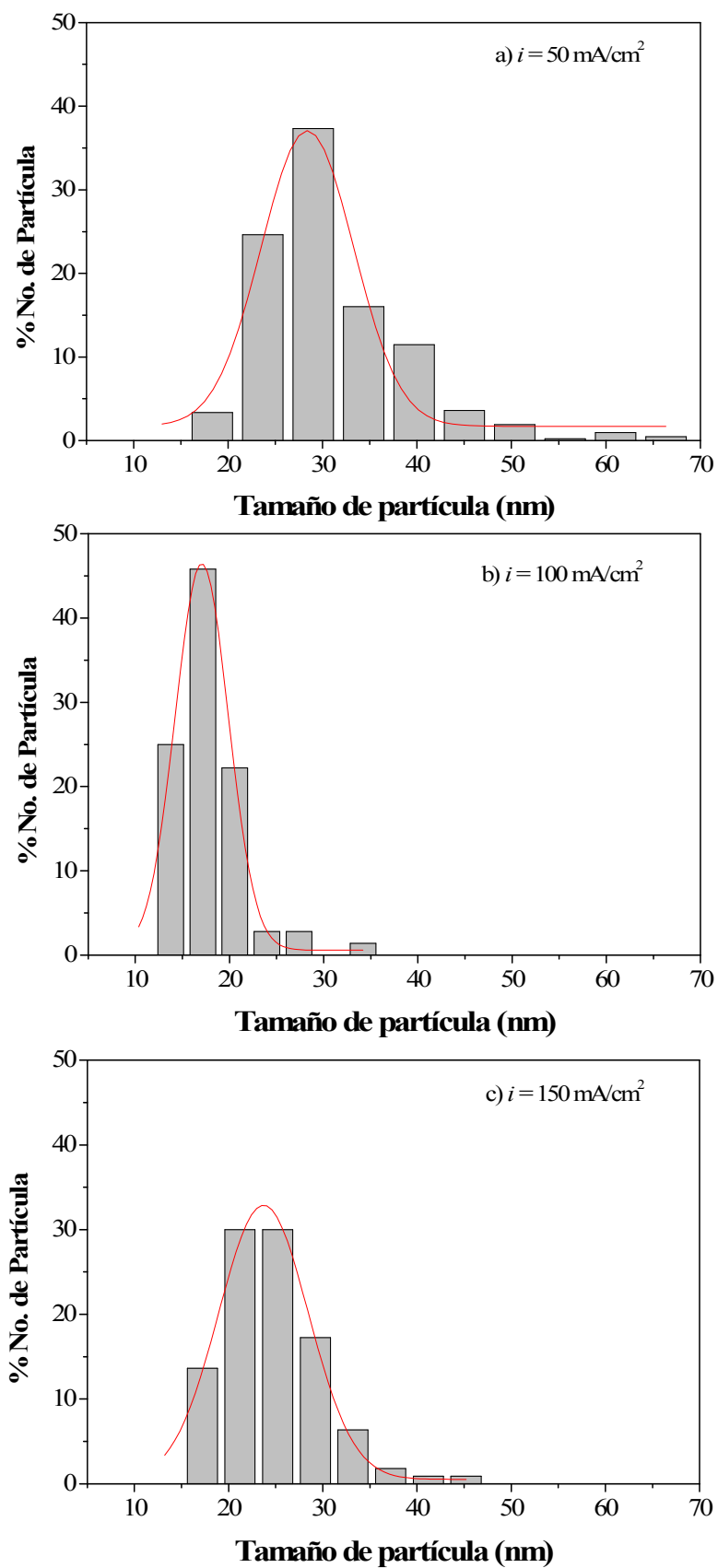


Figura 6-7. Histogramas de la distribución de tamaño de partícula de Fe_3O_4 obtenida en ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$ 0.04 M a $T = 60^\circ\text{C}$, a diferentes valores de i : a) $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; b) $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; c) $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; d) $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Las Figuras 6-7 y 6-8 muestran los histogramas obtenidos para los electrolitos de ⁿBu₄NBr y C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr. La hipótesis sobre la que se trabaja es que la adsorción de estas moléculas sobre la superficie de las nanopartículas daría lugar a una disminución de tamaño cuando el tensoactivo utilizado tuviera sustituyentes estéricamente mayores^[7, 8].

De los resultados obtenidos, se concluye que para $i = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ se produce una disminución del tamaño con ambos tensoactivos, observándose una mayor disminución para el C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr.

Esto parece corroborar la hipótesis de partida. Cuando el electrolito se adsorbe sobre la superficie de la nanopartícula por interacción electrostática, evita la posible aglomeración entre ellas^[7, 8]. Si además, el tensoactivo tiene mayor tamaño o volumen (tal es el caso de C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr), el impedimento estérico entre se suma a los factores, y la interacción entre las nanopartículas es menor.

Con respecto a la variación de temperatura empleada, se observó que a 25°C la distribución de tamaños era bastante grande (tamaño promedio 34 nm, con una distribución estándar de 9 nm), mientras que para temperaturas de electrosíntesis de 90°C, se observó en los difractogramas la presencia de Fe metálico. Por esta razón, se optó por emplear 60°C como temperatura óptima de síntesis.

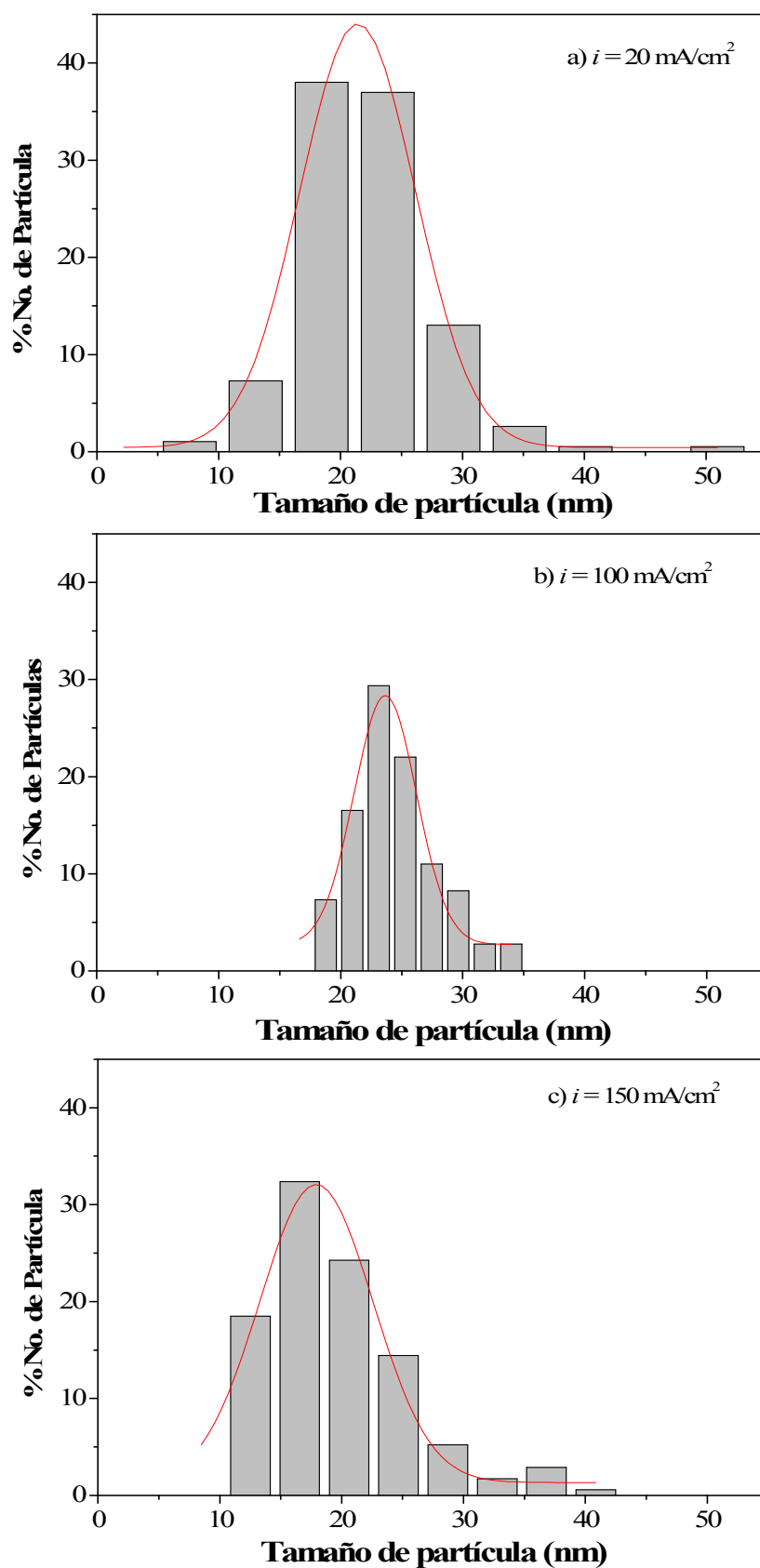


Figura 6-8. Histogramas de la distribución de tamaño de partícula de Fe_3O_4 obtenida en $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ 0.04 M a $T = 60^\circ\text{C}$, a diferentes valores de i : a) $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; b) $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; c) $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; d) $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

3. Difracción de electrones (ED)

La difracción de electrones (ED) realizada sobre las muestras observadas por TEM pone de manifiesto la fase y la cristalinidad^[9] de estas a nivel local a diferencia de los rayos X que son la media del polvo (Imagen 6-2). En el diagrama de ED, sobre los anillos de difracción se observó claramente el efecto de los granos monocristalinos.

En la Tabla 6-5 se muestra la comparación entre el espaciado cristalino determinado por ED y XRD. Es evidente que los valores son muy similares, con una diferencia mínima entre ellos, lo que facilita la correlación de los anillos más brillantes con los correspondientes planos cristalográficos de mayor intensidad, (3 1 1), (2 2 0), (4 0 0), (5 1 1) y (4 4 0).

Por otro lado, la imagen de TEM de alta resolución (HRTEM) muestra líneas a una distancia de 2.53 \AA , correspondiendo a los planos (3 1 1) de la estructura de magnetita^[10].

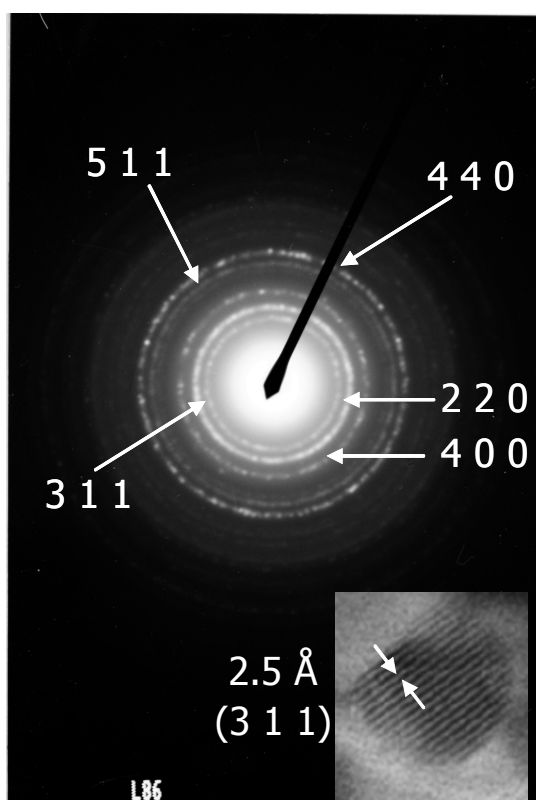


Imagen 6-2. ED y HRTEM de una muestra de Fe_3O_4 sintetizada electroquímicamente.

Tabla 6-5. Valores obtenidos de las medidas de ED y comparados con los planos indexados por XRD.

d (Å) ₀₀₋₀₀₁₋₁₁₁₁	d (Å)	h k L
2.5300	2.5300	3 1 1
2.9700	2.9739	2 2 0
2.1000	2.1101	4 0 0
1.6100	1.6262	5 1 1
1.4800	1.4848	4 4 0

01-1111					Wavelength = 1.54056				
Fe ₃ O ₄					d (Å)	Int.	h	k	l
Iron Oxide					4.85	6	1	1	1
					2.97	28	2	2	0
					2.53	100	3	1	1
Magnetite					2.42	11	2	2	2
Rad.: CuK _α λ : 1.54056 Filter: ZrO ₂ Beta d-sp					2.10	32	4	0	0
Cut off Int: Film I/Icor:					1.71	16	4	2	2
Ref: Hanawalt et al. Annal Chem., 10, 475 (1938)					1.61	64	5	1	1
					1.48	80	4	4	0
					1.33	6	6	2	0
					1.28	20	5	3	3
					1.21	5	4	4	4
Sys.: Cubic S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)					1.12	10	6	4	2
					1.09	32	7	3	1
a: 6.374 b: c: A: C:					1.05	10	8	0	0
α: β: γ: Z: 8 mp:1590					.97	16	7	5	1
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7 th Ed.					.94	6	8	4	0
					.88	10	9	3	1
					.86	20	8	4	4
					.85	8			
Dx: 5.238 Dm : 5.175 SS/FOM: F ₁₉ = 8(0.077 , 33)					.83	2			
εα: ηωβ: 2.42 εγ: Sign: 2V;					.81	10	9	5	1
Ref.: Dana's System of Mineralogy, 7 th Ed.									
Color: Black									
PSC: cF56. Delete: see Brindley report. May – June, 1955. Mwt:									
231.54. Volume [CD]: 587.22.									



©2000 JCPDS–International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 6-9. Ficha JCPDS no. 00-01-1111 correspondiente a la difracción de Fe₃O₄, la cual muestra los valores de diámetro de los anillos de difracción (d) con respecto a los planos cristalinos difractantes (h k l).

4. Espectrometría de infrarrojo (FT-IR)

La espectrometría FT-IR ofrece información adicional sobre la composición y características estructurales de las partículas de Fe_3O_4 ^[11], de forma que se obtuvieron los espectros para partículas sintetizadas a diferentes condiciones de *i* y E. Esta técnica permitió detectar la presencia de los tensoactivos adsorbidos en la superficie del material nanométrico. Se observó que los espectros generados no mostraban grandes diferencias, de modo que en la Figura 6-10 se muestra un espectro que es representativo de todas las experiencias realizadas. El material, cuyo espectro FT-IR aquí se muestra fue generado empleando ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$ 0.04 M a una temperatura de reacción de 60 °C a $E = 5$ V.

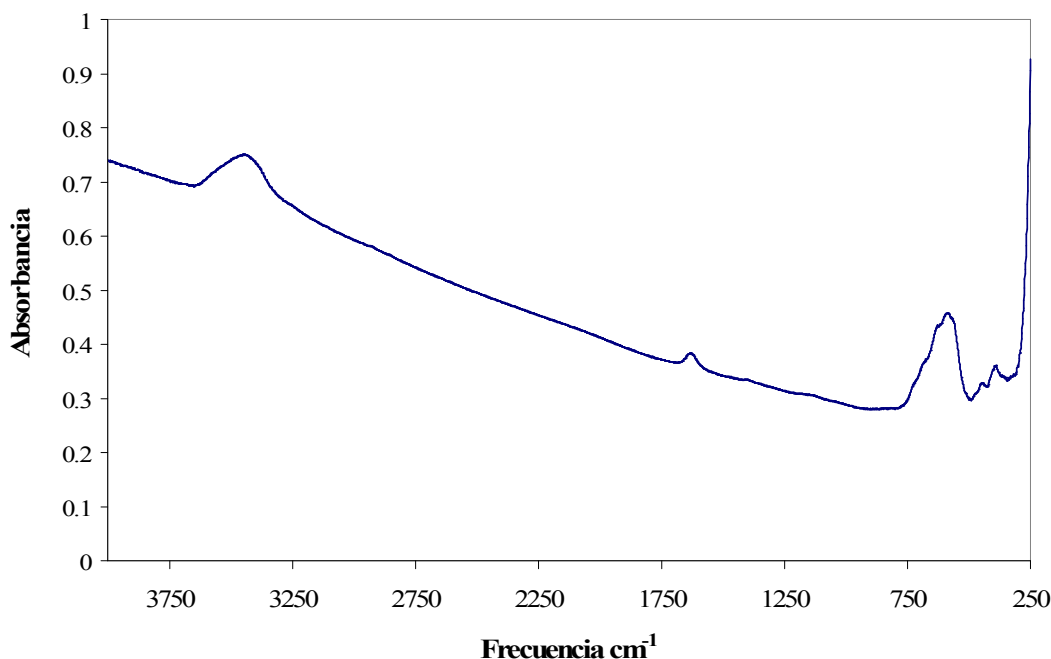


Figura 6-10. Espectro de FT-IR de Fe_3O_4 generado empleando ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$ 0.04 M a 60 °C y $E = 5$ V.

El espectro de infrarrojo para estas nanopartículas puede ser dividido en tres regiones. La primera corresponde al rango del espectro de 4000 a 1500 cm^{-1} . Una ampliación de este se muestra en la Figura 6-11, donde se observan dos bandas en 3600 y 1620 cm^{-1} , características de los modos de tensión y vibración de O-H de las moléculas de agua adsorbidas^[11]. La segunda región abarca desde 1500 a 900 cm^{-1} (Figura 6-12), y corresponde al área donde las vibraciones debido a las moléculas de

tensoactivo aparecen^[12]. En esta figura se observan un par de bandas anchas a 1394 y 1120 cm^{-1} , las cuales se asignaron a las vibraciones C–N. Por último, entre 850 y 250 cm^{-1} (Figura 6-13), se pueden señalar dos bandas (584 y 442 cm^{-1}) que corresponden a Fe_3O_4 , y otro par en 629 y 387 cm^{-1} , que se asignan a maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$)^[13]. Este óxido de hierro, en realidad es la forma totalmente oxidada de magnetita, el cual está presente probablemente en la superficie de la nanopartícula, si bien no se ha detectado por XRD.

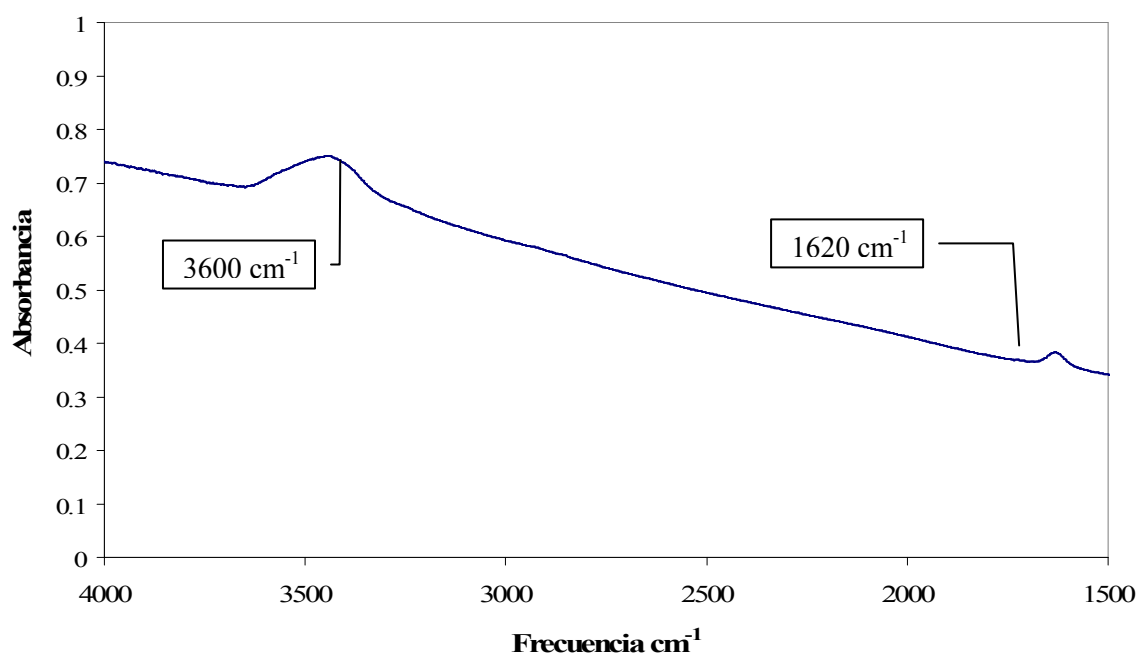


Figura 6-11. Espectro de FT-IR de Fe_3O_4 . Se señalan las bandas, características de los modos de tensión y vibración de O–H de las moléculas de agua adsorbidas.

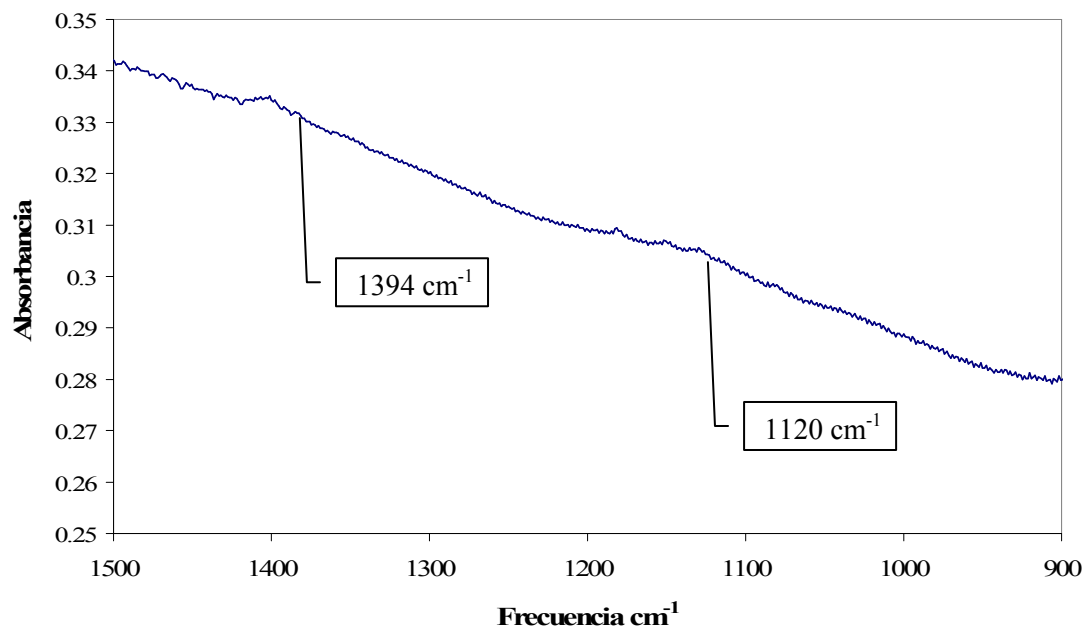


Figura 6-12. Espectro de FT-IR de Fe_3O_4 . Se señalan las bandas asignadas a vibraciones C-N.

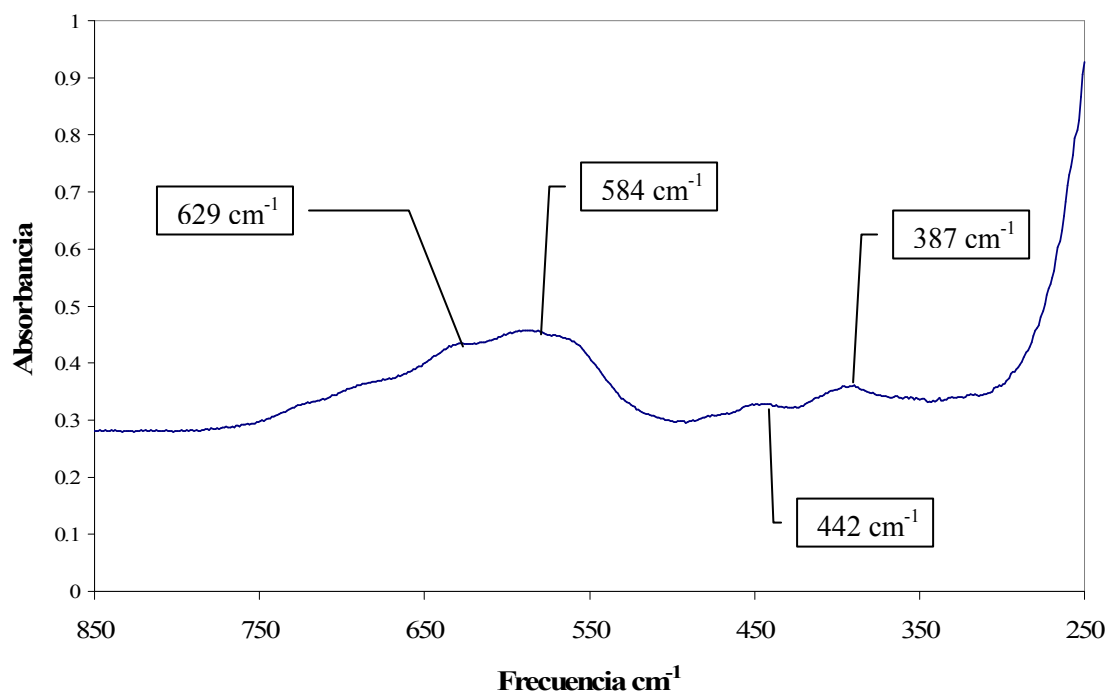
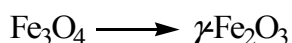


Figura 6-13. Espectro FT-IR de Fe_3O_4 . Las bandas en 584 y 442 cm^{-1} son asignadas a Fe_3O_4 , y las bandas en 629 y 387 cm^{-1} , se asignan a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

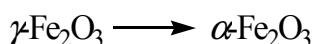
5. **Análisis termogravimétrico (TG)**

Se realizó el análisis termogravimétrico (TG) en aire, con el fin de caracterizar el producto *via* la determinación de las temperaturas de transformación de fases^[11], a la vez que se pretendía determinar la cantidad de tensoactivo que se encontraba adsorbido en la superficie de las nanopartículas.

En la literatura se encontraron diferentes análisis de Fe₃O₄ por TG^[11]. Se reporta que para magnetita cristalina y anhidra se observan dos regiones^[11]. En la primera región se detecta un aumento de masa de aproximadamente 3.08% en el rango de temperatura de 25 a 300 °C, con un punto de inflexión entre 200 y 300 °C, que corresponde a la transformación de fase oxidativa:



Mientras que en la segunda región, por encima de 300 °C, la masa permanece constante, aunque por medio de análisis de XRD, se encuentra la transformación a hematita, una fase débilmente ferromagnética:



Por otro lado, también se encontró una disminución en la masa del material debido a la pérdida de agua en la superficie a partir de 110°C^[2] cuando la magnetita no era anhidra.

En esta tesis, se estudió el material obtenido en los diferentes tensoactivos (Figura 6-14). Como se puede observar en los tres casos, dependiendo del tensoactivo, el comportamiento difiere un poco, pero la tendencia es la misma (Tabla 6-6). Al comienzo del análisis, para todos los casos, ocurre un pequeño descenso de la masa (causado por la deshidratación de la superficie) para luego aumentar de forma exponencial hasta llegar a un máximo (generado al inicio de transformación de fase oxidativa). Es después de este máximo que hay un descenso en la masa de las tres muestras. Como se puede observar en los datos proporcionados en la tabla, la pérdida en porcentaje de masa ocurre en el siguiente orden: C₁₆H₃₃(CH₃)₃N⁺ > ⁿBu₄N⁺ > Me₄N⁺, el cual está en congruencia con el peso molecular y longitud de cadena de cada tensoactivo. Curiosamente, en el rango de temperatura que esto ocurre, debería observarse un incremento pronunciado en la masa de la muestra debido a la transformación de fase de

la magnetita en maghemita. Sin embargo, debido a que los cationes amoniacales se encuentran adsorbidos en la superficie del material, la transformación oxidativa queda enmascarada. En los tres casos, se alcanza un mínimo, para después incrementar el peso ligeramente hasta la temperatura máxima.

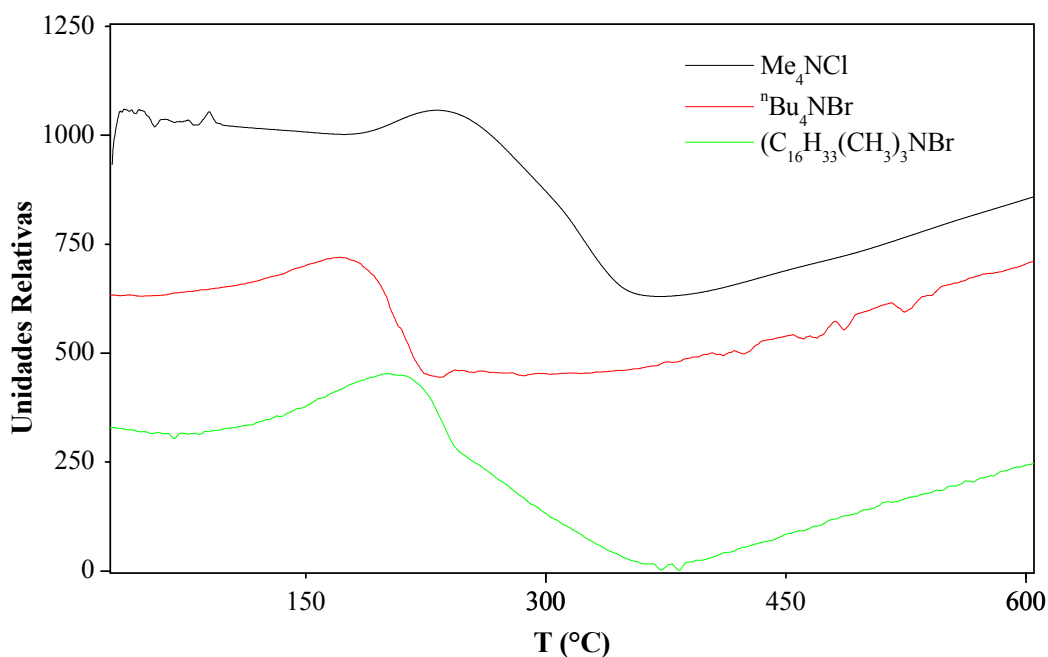


Figura 6-14. Análisis TG de Fe_3O_4 electrosintetizado, donde se comparan los tres electrolitos empleados, Me_4NCl , ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$ y $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$.

Tabla 6-6. Variación en la masa con respecto a la temperatura de Fe_3O_4 al emplear diferentes electrolitos soportes para su síntesis.

Tensoactivo	Rango de temperatura (°C)	Δ masa (%)
Me_4NCl	30 – 185	- 0.26
	185 – 235	+ 0.23
	235 -365	- 1.83
${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$	25 – 60	0
	60 – 175	+ 0.77
	175 – 235	- 2.46
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	20 – 70	- 0.2
	70-205	+ 1.2
	205 – 370	- 3.65

6. *Espectrometría Mössbauer*

La espectroscopia Mössbauer es casi imprescindible cuando se estudian compuestos que contienen hierro. Es una técnica precisa que permite determinar el estado de oxidación de dicho metal y la estructura cristalina de las fases presentes, así como la proporción de las mismas^[14].

Se realizaron espectros de Mössbauer de Fe₃O₄ en las diferentes condiciones ya mencionadas. El espectro en todos los casos era similar al que se muestra en la Figura 6-15.

En la Figura 6-15a, se presenta el espectro de Mössbauer para una muestra de Fe₃O₄ electrosintetizada a $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este espectro es interpretado como la contribución de dos subespectros, con parámetros $H = 49.0 \text{ T}$ (desplazamiento isomérico, $IS = 0.32 \text{ mm}^{-1}$) y $H = 45.1 \text{ T}$ ($IS = 0.52 \text{ mm}^{-1}$), y corresponden a Fe³⁺ en la posición tetraédrica y [Fe³⁺/Fe²⁺] en coordinación octaédrica en la estructura espinela de (AB₂O₄)^[11, 14]. Los campos magnéticos hiperfinos son ligeramente inferiores a aquellos que corresponden al mismo material en tamaño macroscópico^[15]. La ocupación relativa de ambas posiciones, suponiendo que el factor de Lamb-Mössbauer es el mismo en ambas es de 60/40. En la Figura 6-15b se muestra el espectro de la muestra electrosintetizada a $i = 150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, donde se puede observar que, además del espectro de Fe₃O₄, aparece un tercer sextete con $H = 32.7 \text{ T}$, que corresponde a α -Fe en la nanoescala^[16]. En todos los casos, esta impureza representa menos del 5% del hierro total. Sin embargo, hizo descartar la posibilidad de trabajar a i mayores a $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, corroborando a densidades de corriente superiores la aparición de Fe metálico en el material obtenido.

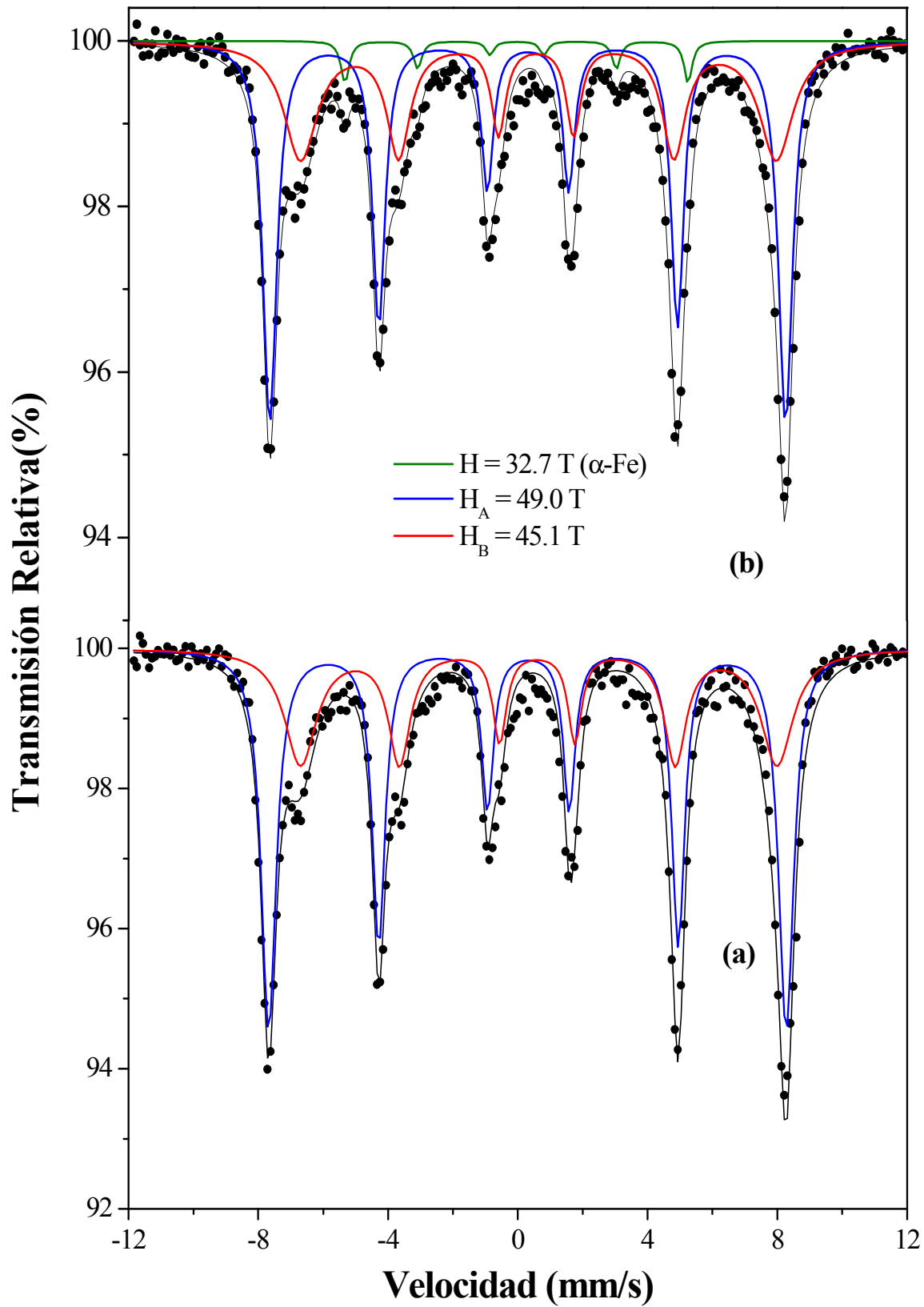


Figura 6-15. Espectros Mössbauer para Fe_3O_4 electrosintetizados aplicando a) $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y b) $i = 150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A 77 K (Figura 6-16) el espectro de Fe₃O₄ muestra también dos sextetes magnéticos, con los campos magnéticos hiperfinos, $H_A = 52.4(1)$ T ($IS = 0.46(1)$ mm·s⁻¹) y $H_B = 50.1(1)$ T ($IS = 0.73(1)$ mm·s⁻¹), que corresponden al Fe³⁺ en las posiciones A y B de la estructura, y a Fe²⁺ de la posición B, respectivamente^[17].

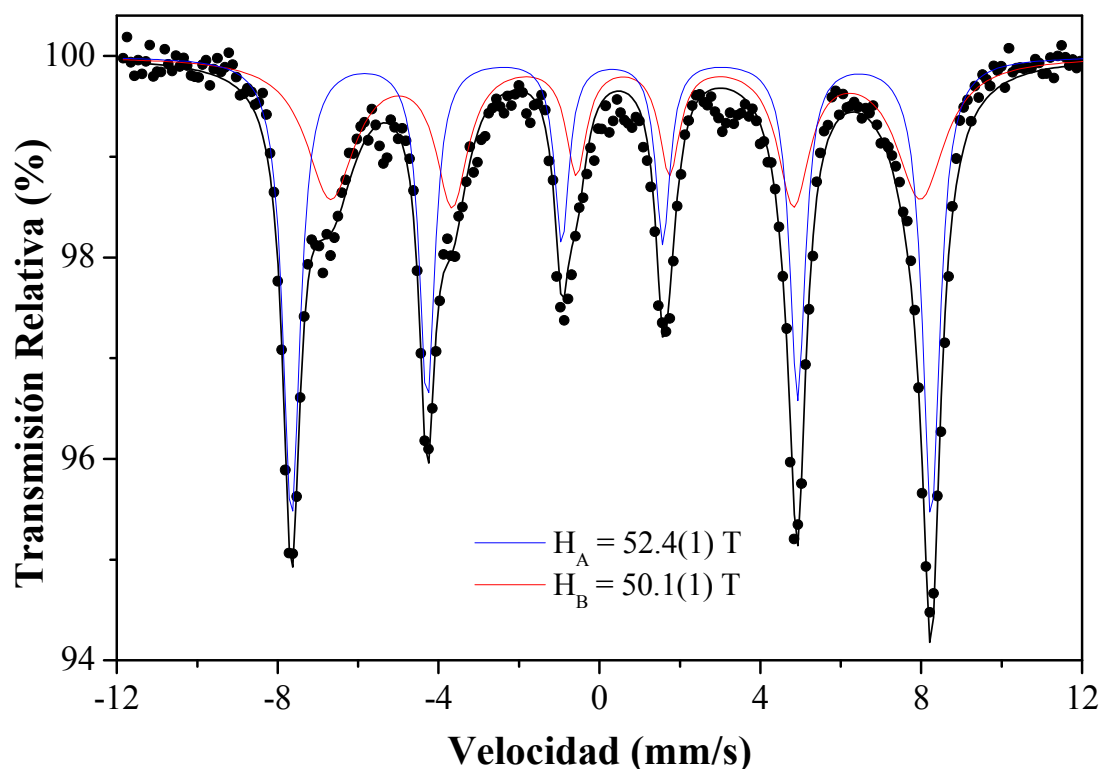


Figura 6-16. Espectro Mössbauer para Fe₃O₄ realizado a T = 77 K.

7. Curvas de Magnetización

Se estudiaron también las propiedades magnéticas que presentan las nanopartículas de Fe₃O₄ a partir del registro de la curva de imanación de la muestra en polvo prensado en función de un campo magnético externo a temperatura ambiente. En general la susceptibilidad magnética^c de Fe₃O₄ es muy alta, encontrándose entre los valores de 0.01 y 0.1 J·T⁻²·kg⁻¹. Sin embargo, cabe mencionar que esta propiedad no

^c Susceptibilidad magnética: grado de magnetización de un material al aplicar un campo magnético.

sólo depende de la naturaleza del óxido de hierro, sino del tamaño de partícula, y por lo tanto del tipo de dominio magnético que constituye la partícula^[14].

A partir de la curva de histéresis, se puede también obtener información sobre la anisotropía magnética^d del material. Esta propiedad está relacionada con el valor de coercitividad, que es el campo magnético necesario para lograr que el flujo magnético llegue a cero (invertir el 50% de los momentos previamente imanados en la dirección contraria)^[14]. La coercitividad depende de la anisotropía magnética del material que puede ser anisotropía magnetocristalina, anisotropía de forma y anisotropía por magnetostricción, cada uno con un valor característico de coercitividad que los define (Tabla 6-7.)^[14].

Tabla 6-7. Relación entre coercitividad y anisotropía de Fe₃O₄ a nanoescala^[14].

	Coercitividad máxima H_c (mT)			d_{crit} (μm)
	A. magnetocristalina	A. forma	A. magnetostricción	
Fe ₃ O ₄	30	150	12	0.03 – 0.1

La curva de histéresis de la Figura 6-17 corresponde a Fe₃O₄ obtenida empleando los tres electrolitos soportes (Me₄NCl, ⁿBu₄NBr y C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr) a una concentración 0.04 M aplicando $E_{\text{ox}} = 5$ V con una temperatura de reacción de 60°C. Los datos registrados indican que el comportamiento de las muestras era ferromagnético, un comportamiento característico de nanopartículas con tamaños mayores de 10 nm. La ausencia de saturación magnética a altos campos es un efecto debido al pequeño tamaño de partícula y a su gran área superficial donde los momentos magnéticos están ligeramente inclinados (el llamado “spin canting”)^[18, 19]. Una saturación magnética (M_s) de ≈ 67 emu·g⁻¹ y una coercitividad (H_c) de ≈ 130 Oe fueron obtenidos a partir de la curva de imanación a temperatura ambiente. El valor de M_s es algo menor que el dado en la bibliografía para la Fe₃O₄ a nivel macro (92-100 emu·g⁻¹ a temperatura ambiente^[20]), lo cual puede ser causado por los efectos de superficie antes

^d Anisotropía magnética: dirección preferencial de la cual dependen las propiedades magnéticas de un material.

mencionados^[21]. Por otro lado, el valor de H_c es mayor que el esperado cuando la principal fuente de anisotropía es magnetocristalina y podría deberse a la presencia de cierta interacción entre las partículas^[20].

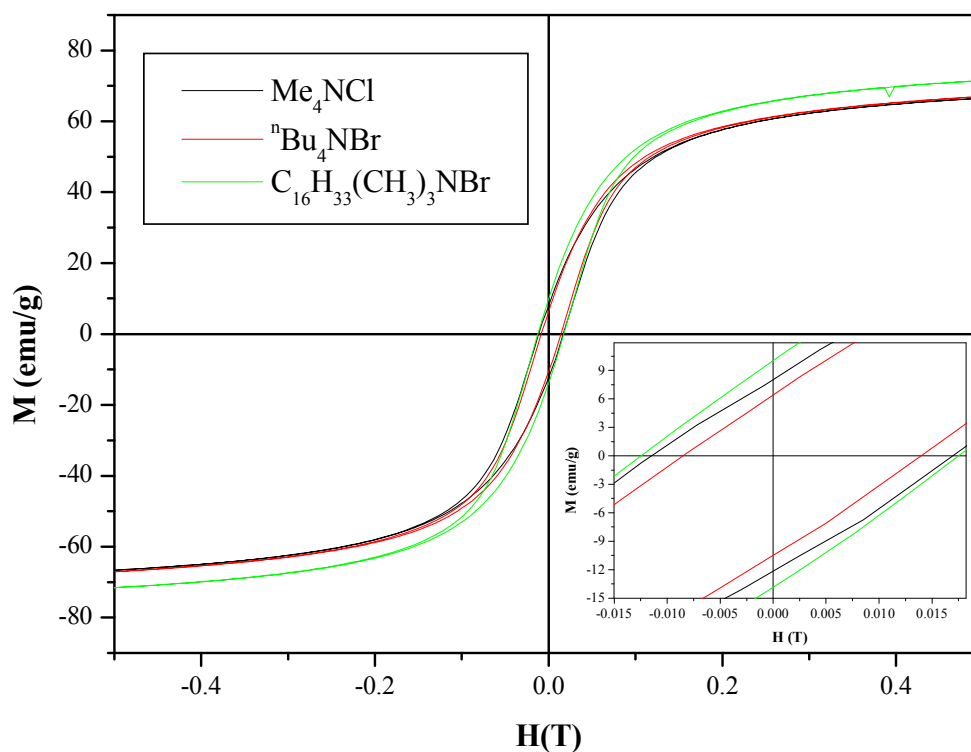


Figura 6-17. Curvas de magnetización de Fe₃O₄, obtenido a partir de RR'_3NX 0.04 M ($R = \text{Me}$, $n\text{Bu}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$; $R' = \text{Me}$, $n\text{Bu}$; $X = \text{Br}$, Cl), a $T = 60^\circ\text{C}$, con $E_{\text{ox}} = 5 \text{ V}$.

Tabla 6-8. Valores de coercitividad (H_c), saturación magnética (M_s), y magnetización remanente (M_r) obtenidos para Fe₃O₄ electrosintetizada empleando diferentes electrolitos soportes,

Electrolito	T (K)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s
Me ₄ NCl	300	129.50	66.58	10.87	0.16
$n\text{Bu}_4\text{NBr}$	300	119.99	66.99	7.65	0.11
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	300	133.76	71.53	11.62	0.16

En el caso de Fe₃O₄ obtenido a partir de ⁿBu₄NBr y C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr, los valores de H_c y M_s son muy semejantes a los obtenidos para Me₄NCl, observándose que para Fe₃O₄ obtenido con ⁿBu₄NBr, se obtiene un H_c con el valor más bajo (*ca.* 120 Oe), lo cual podría deberse a los efectos de interacciones entre las nanopartículas. En el caso de M_s, el valor entre los tres electrolitos no muestra grandes variaciones.

Al calcular la relación entre la magnetización remanente y de saturación (M_r/M_s), la cual indica el tipo de interacción y dominios existentes en las nanopartículas para los tres casos, esta se encuentra dentro del rango de 0.1 a 0.17, muy por debajo del 0.5 predicho para partículas distribuidas al azar según Stoner Wolffgang^[20]. Si estudiamos la Tabla 6-9, encontraremos que corresponden a un material del tipo de pseudo-monodominio (PSD).

Tabla 6-9. Clasificación de materiales nanométricos dependiendo del valor de M_r/M_s.

Granos	Anisotropía	M _r /M _s	Fuente	H _c (mT)	
SD	uniaxial	0.5	Forma Tensión	>10-15	Partículas equidimensionales
	Magnetocristalina (cúbica)			>30 – 40	Partículas aciculares
	K1<0	0.87	Intrínseco		
	K1>0	0.83	Intrínseco		
MD		<0.1		10 – 15	
		>4			
PSD		0.1 – 0.5		<10	
		2 - 4			
SPM		<<0.01		-	

SD: monodominio; MD: multidominio; PSD: pseudo-monodominio; SPM: superparamagnética

También se realizaron curvas de magnetización para nanopartículas obtenidas en ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$ 0.04 M, donde el parámetro que se varió fue la densidad de corriente. La Figura 6-18 muestra dichas curvas. Las características más significativas se muestran en el recuadro dentro de la figura. Se aprecia que tanto la coercitividad como la magnetización remanente se ven influenciadas ligeramente por las condiciones de síntesis, esto es debido a la variación en el tamaño de partícula como se observó anteriormente (Tabla 6-9). Sin embargo, la diferencia entre los valores de H_c y M_s no es muy significativa. La relación M_r/M_s también indica que los dominios del material son del tipo pseudo-monodominios.

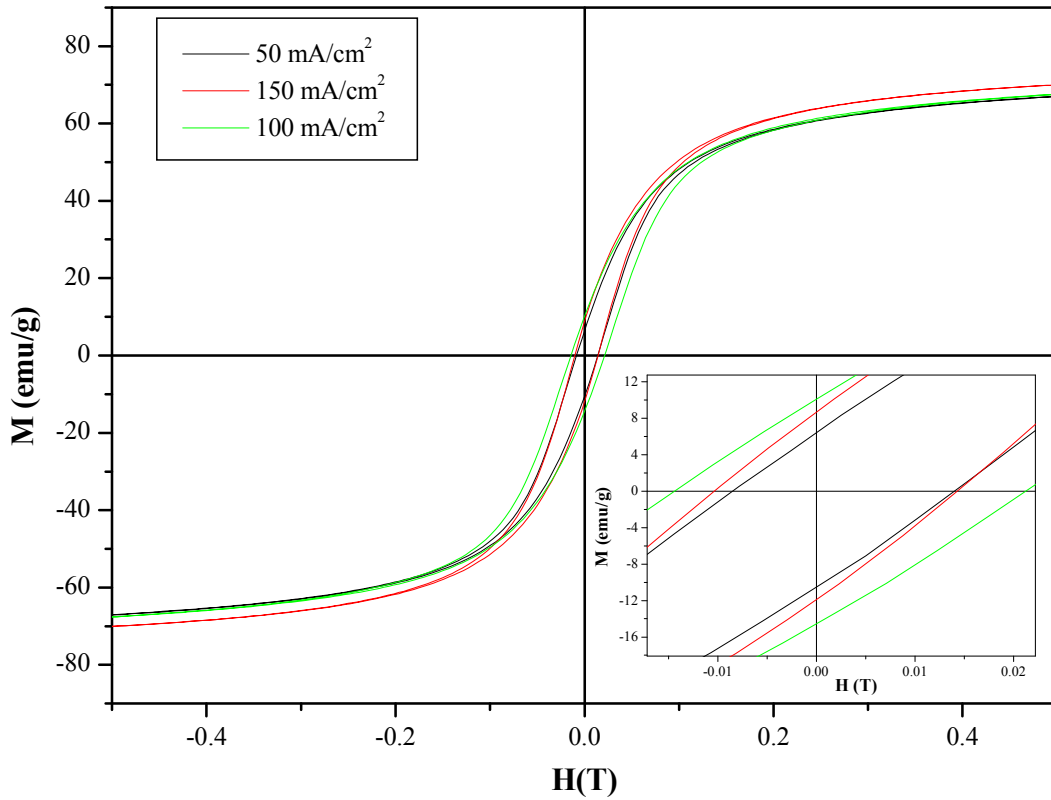


Figura 6-18. Curvas de magnetización de Fe_3O_4 , obtenida a partir de ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$ 0.04 M a $T = 60^\circ\text{C}$, con $i = 50, 100$ y $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tabla 6-10. Valores de coercitividad (H_c), saturación magnética (M_s), y magnetización remanente (M_r) obtenidos para Fe₃O₄ obtenida a partir de n Bu₄NBr 0.04 M a T = 60°C, con $i = 50$, 100 y 150 mA·cm⁻².

i (mA·cm ⁻²)	T (K)	H_s (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s
50	300	120.04	66.97	7.66	0.11
100	300	169.19	67.55	13.39	0.20
150	300	144.41	70.00	9.82	0.14

8. Movilidad electroforética

Hasta ahora, todas las técnicas de análisis mencionadas se llevaron a cabo en muestras secas, en forma de polvo. Sin embargo, resulta de gran interés el conocer el comportamiento y características del material generado en diferentes tensoactivos en una suspensión coloidal, ya que para muchas de las aplicaciones (sobre todo biomédicas) se requiere que dichas partículas estén en forma de suspensión estable. Las propiedades que resultan de mayor relevancia son el potencial Z y el radio hidrodinámico.

Las interacciones entre agua y Fe₃O₄ son de importancia al considerar su aplicación, pues importa su grado de corrosión, y cómo esto afecta al resto de sus propiedades. Los protones pueden adsorberse o desorberse en las superficies, confiándoles a las superficies tanto una carga negativa como positiva. Las superficies con cargas opuestas pueden agregarse y aquellas con la misma carga, dispersarse^[22]. Así, la flotación de las partículas está controlada por estas interacciones químicas entre la superficie y la disolución^[23]. Es justo por estas razones, que las propiedades coloidales de la magnetita resultan de gran interés.

Trabajos previos muestran que la superficie de Fe₃O₄ posee propiedades ácido-base,^[24-26] los valores de pK de la superficie encontrados son pK₁ 4.4 y pK₂ 9.0. En la literatura, también se encontró que Fe₃O₄ puede transformarse en γ -Fe₂O₃, liberando iones ferroso (Fe²⁺) en medios ácidos^[27], algo importante a considerar puesto que el Fe²⁺ se considera toxico en biomedicina.

Las medidas realizadas en el *Zeta Nanosizer* muestran que el producto forma agregados, cuyos tamaños disminuye cuando las muestras se exponen a ultrasonidos. Las medidas de potencial Z se hicieron en función del pH (Figura 6-19, 6-20, 6-21).

En estas figuras se muestran los valores del potencial Z con respecto al pH para los tres tensoactivos empleados a tres temperaturas de electrosíntesis. La figura 4-22, que corresponde a Me₄NCl, muestra el descenso de potencial al aumentar el pH siendo el punto de carga cero aproximadamente de 6 a 6.5, valor que es el característico a Fe₃O₄ sin recubrimiento en H₂O.

En teoría, el potencial zeta en medio ácido es positivo y decrece con el aumento del pH. Las reacciones de superficie correspondientes, pueden expresarse entonces como^[23]:

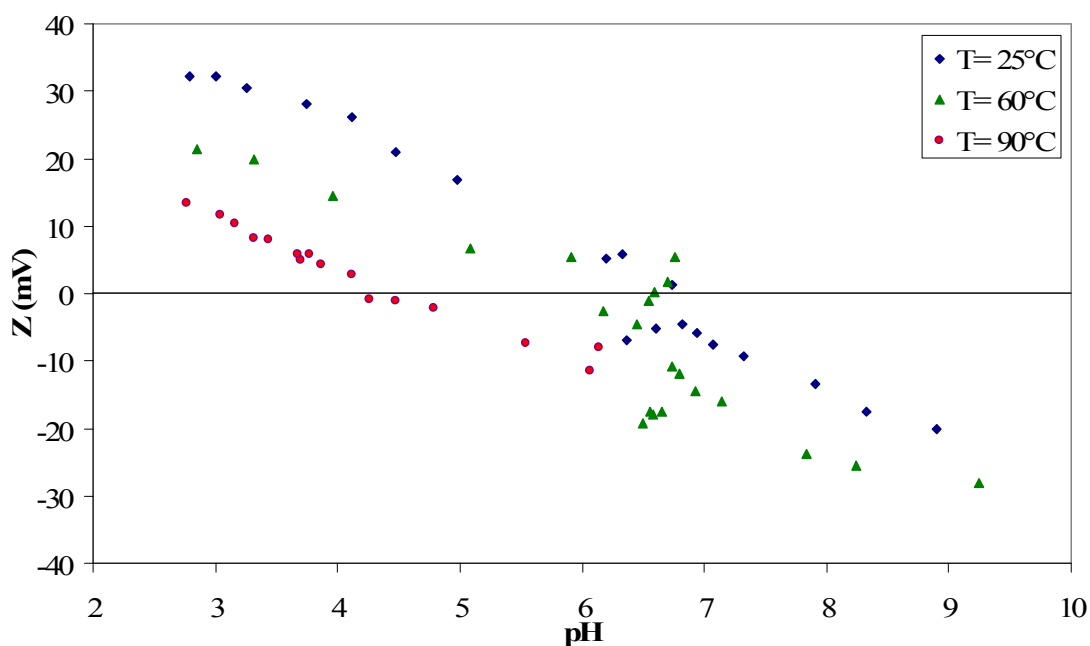


Figura 6-19. Medidas de punto isoelectrico en disoluciones coloidales de de Fe₃O₄ electrosintetizadas en Me₄NCl 0.04 M a diferentes temperaturas de reacción (T = 25, 60 y 90 °C).

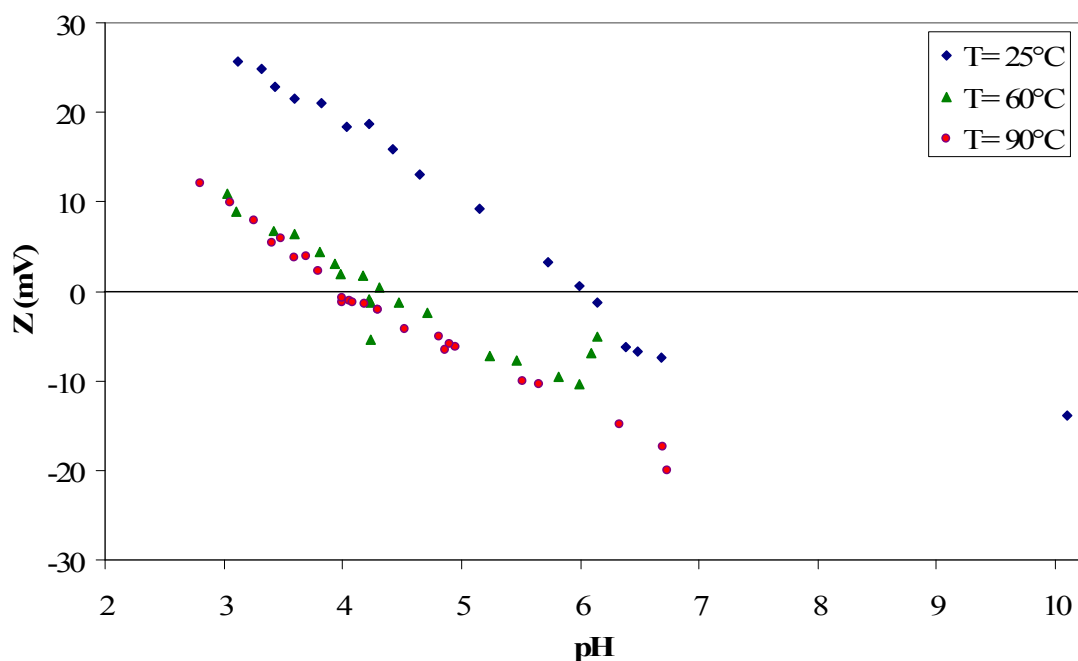


Figura 6-20. Medidas de punto isoelectrico en disoluciones coloidales de Fe_3O_4 electrosintetizadas en $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ 0.04 M a diferentes temperaturas de reacción ($T = 25, 60$ y 90°C).

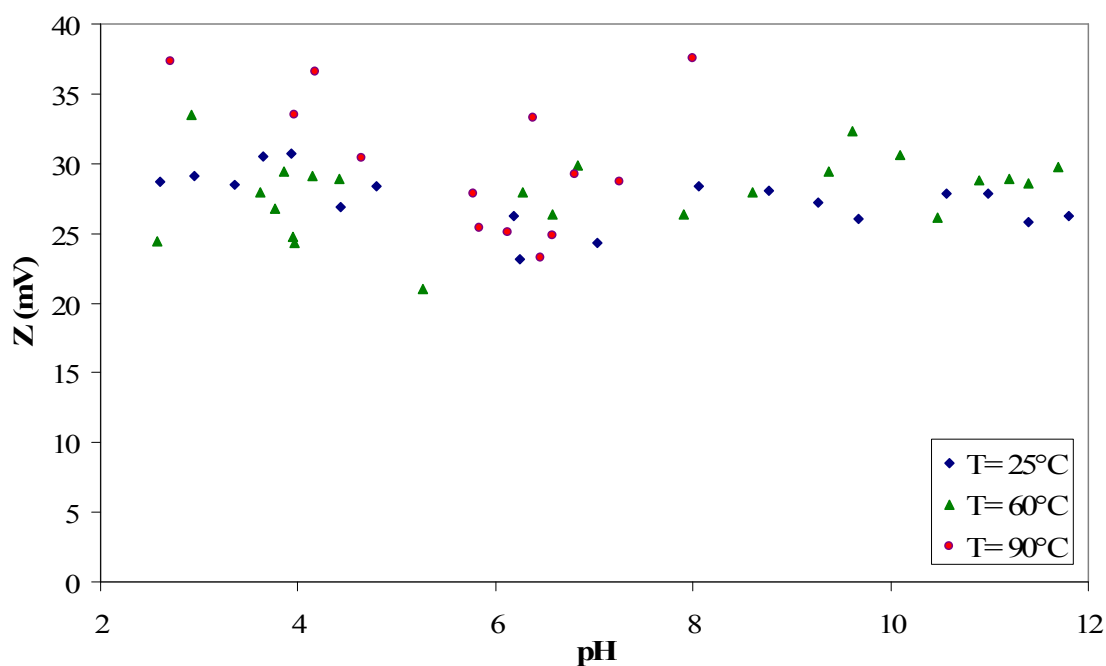


Figura 6-21. Medidas de punto isoelectrico en disoluciones coloidales de Fe_3O_4 electrosintetizadas en $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ 0.04 M a diferentes temperaturas de reacción ($T = 25, 60$ y 90°C).

También es posible observar, que para el tensoactivo ⁿBu₄NBr se presentan valores más ácidos, sobre todo cuando se eleva la temperatura de reacción. Esto es indicativo de que el catión ⁿBu₄N⁺ se encuentra adsorbido a la superficie de Fe₃O₄ con mayor fuerza que Me₄N⁺, impidiendo la desprotonación.

En la Tabla 6-11 se indican los valores de pH_{PZC} con los tensoactivos y las temperaturas de síntesis. De los resultados parece claro que Me₄NCl en el rango de temperatura de 25 a 60°C y ⁿBu₄NBr a bajas temperaturas, dan lugar a un comportamiento estándar de la variación de potencial Z, como si las partículas no estuvieran recubiertas. El caso de C₁₆H₃₃Me₃NBr resulta particularmente interesante, pues se realizaron medidas en todo el rango de pH y en ningún momento se alcanzó el valor de pH_{PZC}. Sin embargo, los valores registrados mostraron que los valores de potencial Z eran positivos en todo el rango. Posiblemente el catión C₁₆H₃₃Me₃N⁺ se encuentra fuertemente adsorbido en la superficie de la partícula, protegiéndola de la protonación o desprotonación de –Fe(II,III)OH presente. Los valores de carga superficial a todos los pHs son de alrededor de +30 mV, lo que asegura una larga estabilidad coloidal con respecto al tiempo^[28].

Tabla 6-11. Punto isoeléctrico para las muestras de Fe₃O₄ obtenidas en diferentes electrolitos a diferentes temperaturas de reacción.

Tensoactivo	Temperatura (°C)	pH _{PZC}
Me ₄ NCl	25	6.59
	60	6.17
	90	4.26
ⁿ Bu ₄ NBr	25	5.99
	60	4.31
	90	4
C ₁₆ H ₃₃ Me ₃ NBr	25	-
	60	-
	90	-

9. *Dispersión de luz dinámica (DLS)*

Se ha encontrado que el tamaño de partícula, propiedades magnéticas y estabilidad de sus dispersiones coloidales en medios acuosos dependen de la naturaleza

del agente estabilizador, en nuestro caso el tensoactivo amoniacal. Para determinar el tamaño de partícula en disolución, se empleó la dispersión de luz dinámica (Dynamic Light Scattering, DLS). De esta forma se obtuvo información acerca del radio hidrodinámico y distribución de tamaño de las partículas.

Cabe mencionar que las medidas con DLS dan un tamaño mayor que las medidas realizadas por TEM, ya que con la técnica de DLS se mide el tamaño hidrodinámico de la partícula en el medio de dispersión. Las imágenes de TEM muestran sólo el tamaño de partícula, sin la contribución de los tensoactivos. En realidad, la capa de tensoactivo normalmente colapsa en la superficie de la nanopartícula cuando el medio de reacción es evaporado antes de realizar el análisis de TEM, cuyo grosor se vuelve despreciable o varía en el secado. Por lo tanto, la diferencia en medidas de diámetro obtenidas por DLS y aquellos obtenidos por TEM es el tamaño de la capa estabilizadora además de la posible presencia de agregados. Sin embargo, este método es sólo válido para partículas pequeñas (diámetros < 200 nm) ya que el tamaño de la capa estabilizadora en partículas mayores es relativamente pequeño al error experimental inherente a las medidas en DLS (± 4)^[29].

Para realizar las medidas de los radios hidrodinámicos, las nanopartículas fueron diluidas en agua. El promedio del radio hidrodinámico R_H para las partículas de magnetita sintetizadas en los diferentes tensoactivos y suspendidas en sus correspondientes disoluciones de tensoactivos se muestran en la Tabla 6-12.

Tabla 6-12. Valores del radio hidrodinámico (R_H) para las muestras de Fe₃O₄ obtenidas en diferentes electrolitos a diferentes temperaturas de reacción.

Tensoactivo	Temperatura (°C)	R_H /nm
Me ₄ NCl	25	256.3
	60	487.3
	90	561.5
Bu ₄ NBr	25	371.8
	60	504.6
	90	675
C ₁₆ H ₃₃ Me ₃ NBr	25	239.8
	60	533.1
	90	457.3

Se puede observar que el radio hidrodinámico aumenta al incrementar la temperatura de reacción. Probablemente esto se deba a que al aumentar la temperatura, aumentan las interacciones entre las partículas, lo que probablemente provoque el fenómeno de agregación^[REF]. Al comparar los valores de R_H del material sintetizado a la misma temperatura pero diferente electrolito, la diferencia en tamaño también es notable. La diferencia en la estabilidad entre un tensoactivo y otro está probablemente relacionado con una interacción más fuerte del catión ($^n\text{Bu}_4\text{N}^+$) con la superficie de la partícula de magnetita con respecto a otro (Me_4N^+), produciendo una capa hidrofílica más densa^[30]. Además, ya que el medio dispersante, agua, es un buen disolvente para los tensoactivos empleados, la interacción positiva entre las cadenas alquílicas y el medio también permite esperar un incremento en el tamaño de agregado, como lo prueban las medidas de DLS.

Cómo se ha indicado, la diferencia de tamaños entre TEM y DLS permite calcular el espesor del recubrimiento de las nanopartículas de Fe₃O₄. En la Tabla 6-12 se indican dichos valores, siendo éstos menores para Me₄NCl que para $^n\text{Bu}_4\text{NBr}$. Nuevamente, un caso especial lo presenta C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr con valores más bajos que los que cabría esperar y que podría ser debido al replegamiento de la cadena produciendo un menor espesor.

10. Bibliografía

1. W.A. Kaczmarek. Scripta Metall. Mater., **33** (1995) 1687
2. N. Das, P. Mondal, D. Bhattacharya. Phys. Rev. B, **74** (2006) 14410(1)
3. B.D. Hall, D. Zanchet, D. Ugarte. J. Appl. Cryst., **33** (2000) 1335
4. Y. Zhu and Q. Wu. J. Nanopart. Res., **1** (1999) 393
5. P. Guardia, B. Batlle-Brugal, A.G. Roca, O. Iglesias, M.P. Morales, C.J. Serna, A. Labarta, X. Batlle. J. Magn. Magn. Mater., **316** (2007) e756
6. S.F. Chin, M. Makha, C.L. Raston, M. Saunders. Chem Commun., (2007) 1948
7. L. Zhang, Y.-H. Dou, H.-C. Gu. J. Cryst. Growth, **296** (2006) 221
8. L. Vékás, D. Bica, O. Marinica. Rom. Rep. Phys., **58** (2006) 257
9. J. Wang, J. Liu, M. Lu, J. Meng. *Preparation and Characerization of Fe₃O₄ Single Crystal Nanoparticles with High Crystallinity*. in *1st IEEE International*. 2006. Zhuhai, China
10. J. Zhang, J. Du, D. Ma, G. Xi, X. Hu, Y. Qian. Solid State Comm., **144** (2007) 168
11. S. Franger, P. Berthet, O. Dragos, R. Baddour-Hadjean, P. Bonville, J. Berthon. J. Nanopart. Res., **9** (2007) 389
12. R.T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, Editorial Alhambra, S.A., Madrid, España, 1979
13. A.G. Roca, M.P. Morales, C.J. Serna. IEEE Trans. Magn., **42** (2006) 3025
14. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, New York, N. Y., USA, 1996
15. N.N. Greenwood and T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Ed. Chapman and Hall Ltd., 1971
16. T. Furubayashi and I. Nakatani. IEEE Trans. Magn., **26** (1990) 1855

17. M. Sorescu, L. Diamandescu, R.A. Brand, D. Tarabasanu-Mihaila. *Mat. Lett.*, **58** (2004) 885
18. V. Spelak, D. Baabe, K.D. Becker. *J. Mater. Synth. Process.*, **8** (2000) 333
19. L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti. *Electrochim. Acta*, **53** (2007) 3436
20. B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1972
21. G.F. Goya, T.S. Berquó, F.C. Fonseca, M.P. Morales. *J. Appl. Phys.*, **94** (2003) 3520
22. E. Tombácz, A. Majzik, Z.S. Horvát, E. Illés. *Rom. Rep. Phys.*, **58** (2006) 281
23. Z.-X. Sun, F.-W. Su, W. Forsling, P.-O. Samskog. *J. Coll. Inter. Sci.*, **197** (1998) 151
24. D.P. Benton and G.A. Horsfall. *J. Chem. Soc.*, (1962) 3899
25. A.E. Regazzoni, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto. *J. Coll. Inter. Sci.*, **91** (1983) 560
26. M.A. Blesa, N.M. Figliolia, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni. *J. Coll. Inter. Sci.*, **101** (1984)
27. J.-P. Jolivet and T. Elisabeth. *J. Coll. Inter. Sci.*, **125** (1988)
28. R. Mejías, R. Costo, A.G. Roca, C.F. Arias, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, M.d.P. Morales, C.J. Serna, S. Mañes, D.F. Barber. *J. Control. Rel.*, **130** (2008) 168
29. S.R. Bhattarai, R.B. Kc, S.Y. Kim, M. Sharma, M.S. Khil, P.H. Hwang, G.H. Chung, H.Y. Kim. *J. Nanobiotech.*, **6** (2008) 1
30. V.S. Zaitsev, D.S. Filimonov, I.A. Presnyakov, R.J. Gambino, B. Chu. *J. Colloid Interface Sci.*, **212** (1999) 49

“But God, who is the beginning of all things, is not to be regarded as a composite being, lest perchance there should be found to exist elements prior to the beginning itself, out of which everything is composed, whatever that be which is called composite.”

Origen

Capítulo 7 . Caracterización estructural de Composites

El material híbrido o composite sintetizado a partir de Fe_3O_4 y polipirrol (Ppy) es la suma de una fase orgánica y otra inorgánica, cuyas propiedades y características son el resultado de su propia composición, siendo entonces su análisis imprescindible. Para la síntesis del composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$, las nanopartículas de magnetita (obtenidas por electrosíntesis) fueron incorporadas a la matriz polimérica de polipirrol empleando el proceso de síntesis química del polímero, donde se usa $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como agente oxidante del monómero (Figura 7-1).

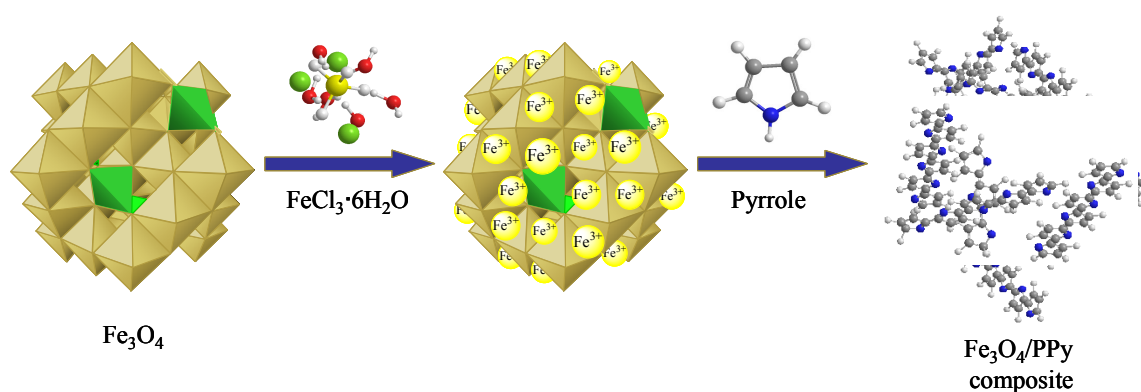


Figura 7-1. Representación esquemática de la obtención del composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$.

Las nanopartículas de Fe_3O_4 que se emplearon para la preparación del composite, eran aquellas que bajo las condiciones sintéticas mostraban una distribución de tamaño estrecha con un tamaño promedio de partícula de 20 nm, y que no presentaban impurezas de hierro metálico. De esta forma, se eligieron las condiciones de $i = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, con una temperatura de reacción de 60°C y se emplearon los mismos electrolitos soportes, Me_4NCl , ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$ y $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, todos ellos en concentración 0.04 M.

Una vez generado el composite, se estudió si las partículas de magnetita generada por electrosíntesis mantenían sus propiedades durante la formación del polímero en medio oxidante fuerte y si la presencia del tensoactivo afectaba de alguna forma a la morfología, composición y propiedades del composite, ya que como se ha señalado, el óxido de hierro se ve influenciado por este.

Las características y propiedades del composite fueron estudiadas empleando varias técnicas analíticas. La morfología del $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$ y distribución de tamaño de partícula fue estudiada por TEM. Por otro lado, también se determinó la naturaleza del óxido embebido en la matriz por análisis de difracción de rayos X y espectrometría Mössbauer. El tamaño promedio de las nanopartículas en el composite fue medido empleando la ecuación de Scherrer, sin embargo, las señales de la fase orgánica del composite, no permiten siquiera mediciones aproximadas. TXRF se llevó a cabo con el fin de evaluar la cantidad de hierro presente proveniente de la magnetita incorporada.

Para evaluar el comportamiento magnético de las nanopartículas de magnetita en una matriz polimérica de Ppy, en función de campos a diferentes temperaturas se empleó un magnetómetro de vibración VSM. La conductividad de los composites con distintas proporciones de nanopartículas en la matriz polimérica se midió empleando el método de cuatro-puntas^[1-7].

1. **Difracción de rayos X (XRD)**

Los espectros de XRD para el polímero Ppy, las nanopartículas de Fe_3O_4 y el del composite ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$) se muestran en la Figura 7-2^[8, 9]. En el difractograma del Ppy se puede observar un pico ancho a aproximadamente $2\theta = 27^\circ$, característico de materiales amorfos. Por otro lado, el difractograma del composite muestra las señales en 30.1° ,

35.5°, 43.2°, 57.1° y 62.7° 2θ , las cuales se asignan a la estructura espinela de la magnetita, y otra señal ancha en 27° 2θ debida al material orgánico. Como se muestra en la figura, no se observan otros picos que muestren la presencia de fases secundarias; así mismo la anchura de picos de difracción parece mantenerse constante, lo cual es indicativo de que el tamaño de partícula no fue alterado durante el proceso de síntesis del material híbrido.

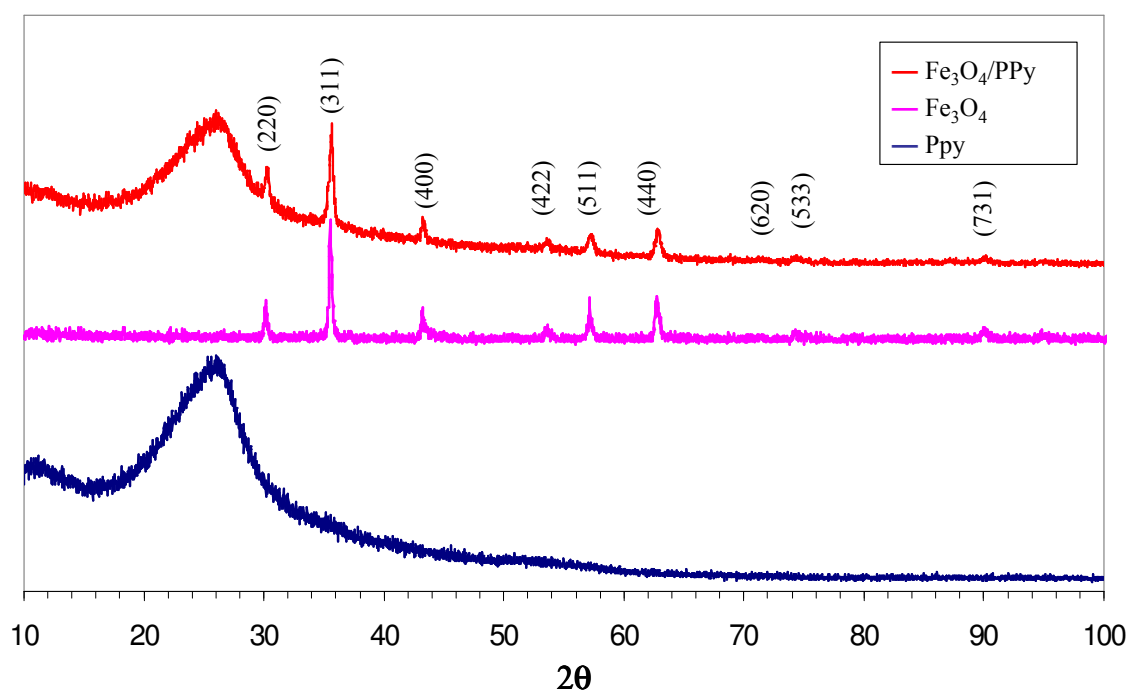


Figura 7-2. Espectros de XRD para Ppy; nanopartículas de Fe_3O_4 ; y el composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$.

Al comparar los espectros de XRD de los composites preparados con Fe_3O_4 sintetizada en diferentes electrolitos soportes, no se observaron variaciones significativas en las señales que se pudieran adjudicar al efecto o a la naturaleza del electrolito.

2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La morfología y distribución de las nanopartículas magnéticas después de haber sido dispersadas en la matriz polimérica fueron estudiadas empleando TEM^[8, 9]. En la Figura 7-3a se muestra una micrografía TEM correspondiente al composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$

en cuya síntesis se añadió el 10% de Fe_3O_4 en peso con respecto al monómero. En ella se observan las nanopartículas de magnetita embebidas en la matriz polimérica. Para asegurar una asignación correcta en cuanto a que partes correspondían al material inorgánico y cuales al orgánico, se optó por obtener una micrografía a campo oscuro de la misma zona^[10] (Figura 7-3b). En ella las nanopartículas de Fe_3O_4 aparecen como puntos luminosos sobre un fondo oscuro. Debido a los problemas característicos de este tipo de estudio (como son la dificultad para enfocar y corregir el astigmatismo), la imagen obtenida es poco nítida, sin embargo, es posible apreciar que el material inorgánico se encuentra presente en la matriz de Ppy y las partículas están distribuidas al azar, y aisladas sobre la misma.

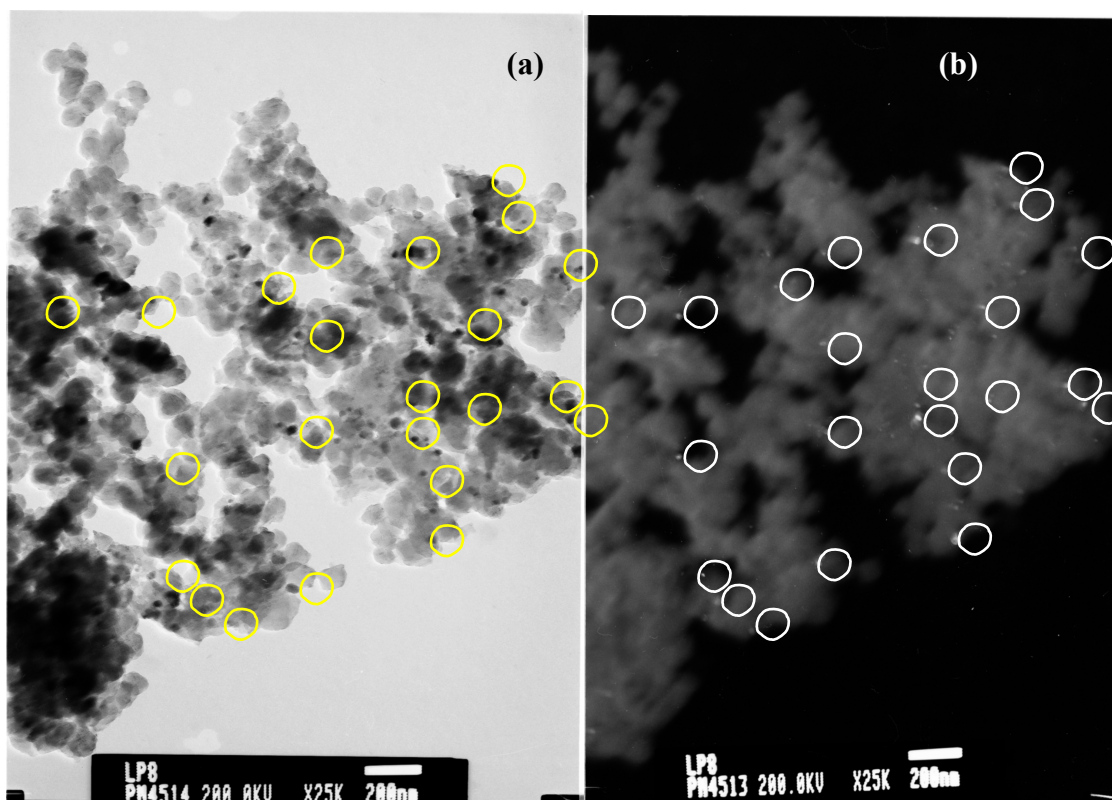


Figura 7-3. a) Micrografía TEM de Fe_3O_4 (10%)/Ppy; b) Micrografía de campo oscuro de Fe_3O_4 (10%)/Ppy en la misma zona.

La distribución de tamaño de las nanopartículas de muestras que contenían Fe_3O_4 en la matriz polimérica de Ppy en un 10 y 2 % en peso con respecto al pirrol se realizó a partir de las medidas de las micrografías TEM. Un ejemplo de la representación gráfica de estas distribuciones se muestra en la Figura 7-4. En general, resulta más difícil medir el tamaño de Fe_3O_4 en el composite por ser la imagen de las

partículas más difusa que cuando no se encuentran embebidas en la matriz de Ppy. Todos los valores están dentro de los mismos límites (Tabla 7-1), y no presentan variaciones significativas con respecto al tamaño de las nanopartículas de las que se parte para realizar el composite. Por lo tanto, se concluye que el tamaño de las nanopartículas durante el proceso de polimerización de pirrol para obtener el material no sufre modificación.

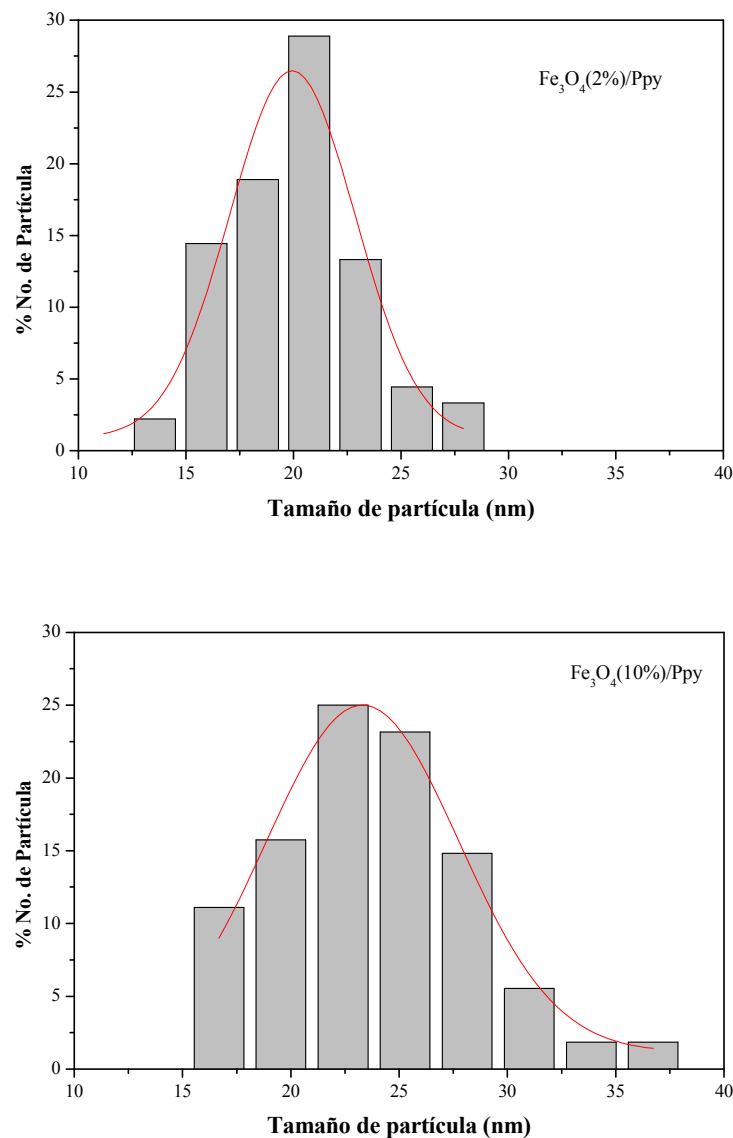


Figura 7-4. Distribución de tamaño de las partículas de Fe_3O_4 en el composite $\text{Fe}_3\text{O}_4(2\%)/\text{Ppy}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4(10\%)/\text{Ppy}$.

Tabla 7-1. Medidas del diámetro de partícula de Fe_3O_4 con y sin Ppy ($\text{Fe}_3\text{O}_4(2\%)/\text{Ppy}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4(10\%)/\text{Ppy}$), donde Fe_3O_4 fue obtenido empleando diferentes tensoactivos.

Tensoactivos	% Fe_3O_4	Media (nm)	Desviación estándar (σ)
Me_4NCl	100 [*]	22	4
	2	32	7
	10	22	6
${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$	100 [*]	16	4
	2	31	7
	10	24	7
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	100 [*]	23	3
	2	18	3
	10	23	5

^{*}A modo de comparación, se muestran los valores para el Fe_3O_4 de partida obtenidos con los tensoactivos indicados.

Conjuntamente, se obtuvo también el espectro de difracción de electrones (Figura 7-5) para la misma zona. Aunque como se observa, la nitidez de los anillos de difracción disminuye si lo comparamos al espectro de difracción de las partículas (Figura 7-2) por causa del recubrimiento polimérico. El espaciado de los mismos corresponde únicamente a Fe_3O_4 (JCPDS no. 00-001-1111), Tabla 7-2. Aún cuando no se observaron señales que pudieran atribuirse a otros óxidos de hierro que se habrían podido generar durante el proceso químico de formación del composite, no se descarta la posibilidad de que estén presentes en forma de partículas muy pequeñas o amorfas.

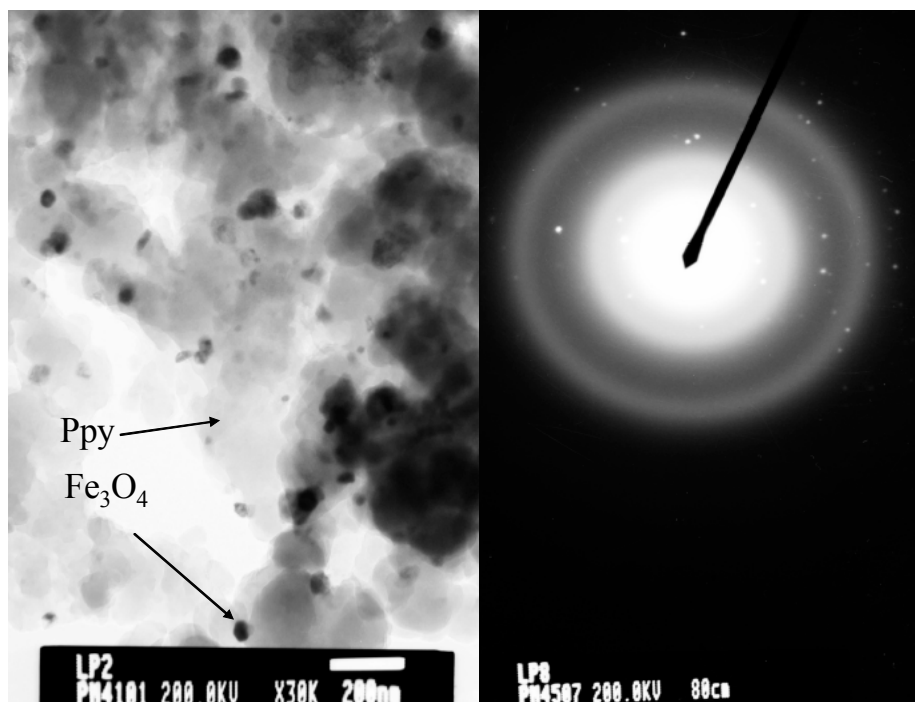


Figura 7-5. (a) Micrografía TEM del composite Fe₃O₄(10%)/Ppy; (b) Difracción de electrones de la zona (a), donde se observan puntos luminosos que indican la presencia de estructuras cristalinas (Fe₃O₄) en el composite.

Tabla 7-2. Indexación de los halos obtenidos a partir de la micrografía de difracción de electrones mostrada en la Figura 5-3.

d (Å) ₀₀₋₀₀₁₋₁₁₁₁	d (Å)	h k l
4.8500	4.85	1 1 1
2.9700	2.99	2 2 0
2.5300	2.54	3 1 1
2.4200	2.43	2 2 2
1.7100	1.72	4 2 2
1.6100	1.61	5 1 1
1.2800	1.30	5 3 3
1.2100	1.22	4 4 4

3. *Análisis termogravimétrico (TG)*

Los resultados de TG para el Ppy y el composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$ se muestra en la Figura 7-6^[6]. Para el caso del Ppy, lo que se observa es una pérdida de masa inicial por debajo de 100°C , lo que correspondería a la pérdida de agua adsorbida en el material. A partir de 250°C , se produce una descomposición del polímero, hasta degradarse completamente, dejando un residuo de aproximadamente el 3%. Por otro lado, cuando descomponemos el composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$ ^[8], se pueden apreciar las mismas regiones de temperatura, aunque la velocidad de pérdida de peso es mayor, además de terminar con un residuo de aproximadamente un 8% de la masa inicial.

Esta cantidad de masa residual es debida al material inorgánico que se encontraba presente en el composite, que lo componen tanto las partículas de Fe_3O_4 como pequeños restos de FeCl_3 , el agente oxidante empleado durante la polimerización^[11]. Al descomponer la matriz de polipirrol, el Fe^{3+} puede reaccionar con el oxígeno y aumentar la masa residual, tal como sucede en este caso. Por lo tanto, la cantidad de partículas magnéticas en el composite parece ser de un 5% respecto al polímero.

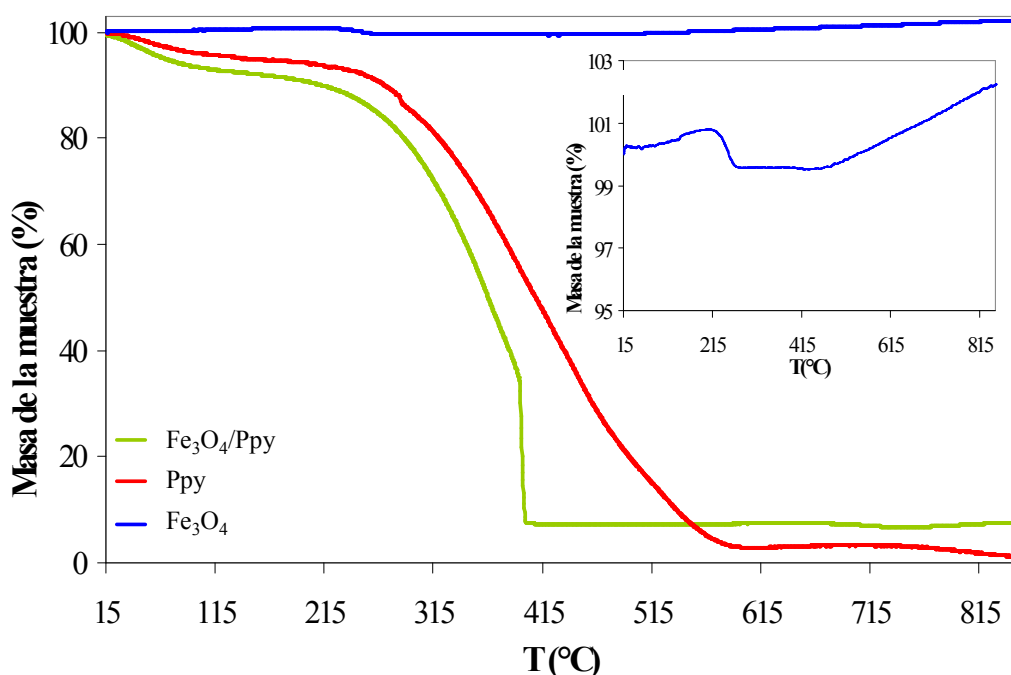


Figura 7-6. Análisis TG comparativo para Fe_3O_4 , Ppy y el composite $\text{Fe}_3\text{O}_4(10\%)/\text{Ppy}$.

4. *Fluorescencia de rayos X (TXRF)*

Debido a que los composites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$ se prepararon añadiendo una cantidad porcentual en peso de magnetita con respecto al monómero (pirrol), no se conocía cual era el porcentaje real del óxido de hierro presente en la matriz polimérica. Con la finalidad de obtener este dato, se realizaron análisis de fluorescencia por rayos X (TXRF) con diferentes muestras de composites.

Por otra parte, y considerando que la oxidación de pirrol como ya se ha indicado se llevó a cabo empleando FeCl_3 como agente oxidante, existía la posibilidad de que hubiera hierro (III) presente en la matriz polimérica, probablemente en forma de óxido u oxihidróxido de hierro. Por lo tanto, se realizó el mismo análisis de TXRF en una muestra de Ppy puro, con el objeto de determinar si el propio polímero podría tener hierro(III) atrapado dentro de la matriz.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7-3. En el caso de Ppy, los datos revelaron que la muestra presentaba aproximadamente 1% de Fe en masa, porcentaje que variaba dependiendo de las condiciones de lavado. Es decir, que aún cuando se trataba de eliminar el exceso de FeCl_3 del polímero con agua y sonicando por 10 minutos, resultaba imposible la eliminación total de Fe^{3+} . Si se considera que se añaden 17.5695 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, es decir 3.630 g de Fe, por 0.6709 g de monómero (pirrol), no resulta difícil pensar que una fracción mínima del agente oxidante quedara atrapada en la matriz polimérica.

En el caso de las muestras de composite sometidas al análisis de TXRF (Tabla 7-3) se puede observar que el porcentaje de Fe_3O_4 presente en el polímero es menor que el nominal (aproximadamente 6 % en peso), lo cual se explica al recordar que la masa final del polímero diferirá de la masa inicial del monómero. Se explica entonces la diferencia porcentual entre el material inorgánico agregado y el encontrado embebido en la matriz de Ppy. El porcentaje final de Fe también puede estar influenciado por la presencia de hierro proveniente del agente oxidante, FeCl_3 . Sin embargo, la contribución resulta mínima. De esta forma, el porcentaje aproximado para los composites a los que se les añadió un 10% p/p de Fe_3O_4 , se encuentra entre 5 y 6 %, indistintamente del electrolito soporte empleado para generar el material.

En el caso de los composites con un 2% p/p de Fe_3O_4 , el valor real encontrado fue del 1.73%.

Tabla 7-3. Resultados del análisis de TXRF en % de Fe y % de Fe_3O_4 para los composites $\text{Fe}_3\text{O}_4(10\%)/\text{Ppy}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(2\%)/\text{Ppy}$, y Ppy .

Electrolito	% Fe_3O_4 (pirrol)	% Fe	% Fe_3O_4
Me_4NCl	2	1.3	1.7
	10	4.8	6.7
${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$	10	3.8	5.3
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	10	4.8	6.7
Ppy	0	0.8	1.1

5. Espectrometría Mössbauer

Al comprobar por TXRF que el polímero contenía una cierta cantidad de hierro no proveniente de Fe_3O_4 añadida, se realizó un espectro Mössbauer de Ppy en ausencia de magnetita con el fin de caracterizar el mismo. Para realizar el espectro Mössbauer de la matriz polimérica, dado su bajo contenido en Fe, se preparó una pastilla prensada. El resultado se puede observar en la Figura 7-7. El espectro Mössbauer del polímero a temperatura ambiente se interpreta como un doblete cuadrupolar del desplazamiento isomérico (IS) $0.366 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y deformamiento cuadrupolar (QS) $0.65 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, característico de Fe(III) de alto spin^[12]. Al bajar la temperatura se establece una débil interacción magnética, de forma que a 77K y debido a los efectos de relajación que ensanchan las líneas del espectro^[13]. Este se puede interpretar como una distribución de campos magnéticos hiperfinos, con un H promedio de 45T, IS = $0.55 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y QS = $0.22 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y una distribución de dobletes cuadrupolares con valores más probables de IS = $0.33 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y QS = $0.63 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Estos resultados sugieren la formación de nanopartículas de óxido u oxihidróxido de Fe(III) de tipo paramagnético^[14]. Se descarta la posibilidad de que el Fe^{3+} esté en forma de cloruro, ya que a temperatura ambiente el espectro Mössbauer del Fe_3Cl corresponde a una línea simple de IS = $0.446 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, y su forma hidratada más estable, el $\text{Fe}_3\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a una línea simple de IS = $0.442 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, siendo ambos materiales antiferromagnéticos en el rango de temperatura estudiado^[15]. Tampoco parece probable que los anillos de pirrol sean la vía de interacción entre los Fe, puesto

que en este caso cabría esperar valores más bajos de IS, correspondientes a Fe(III) de bajo spin.

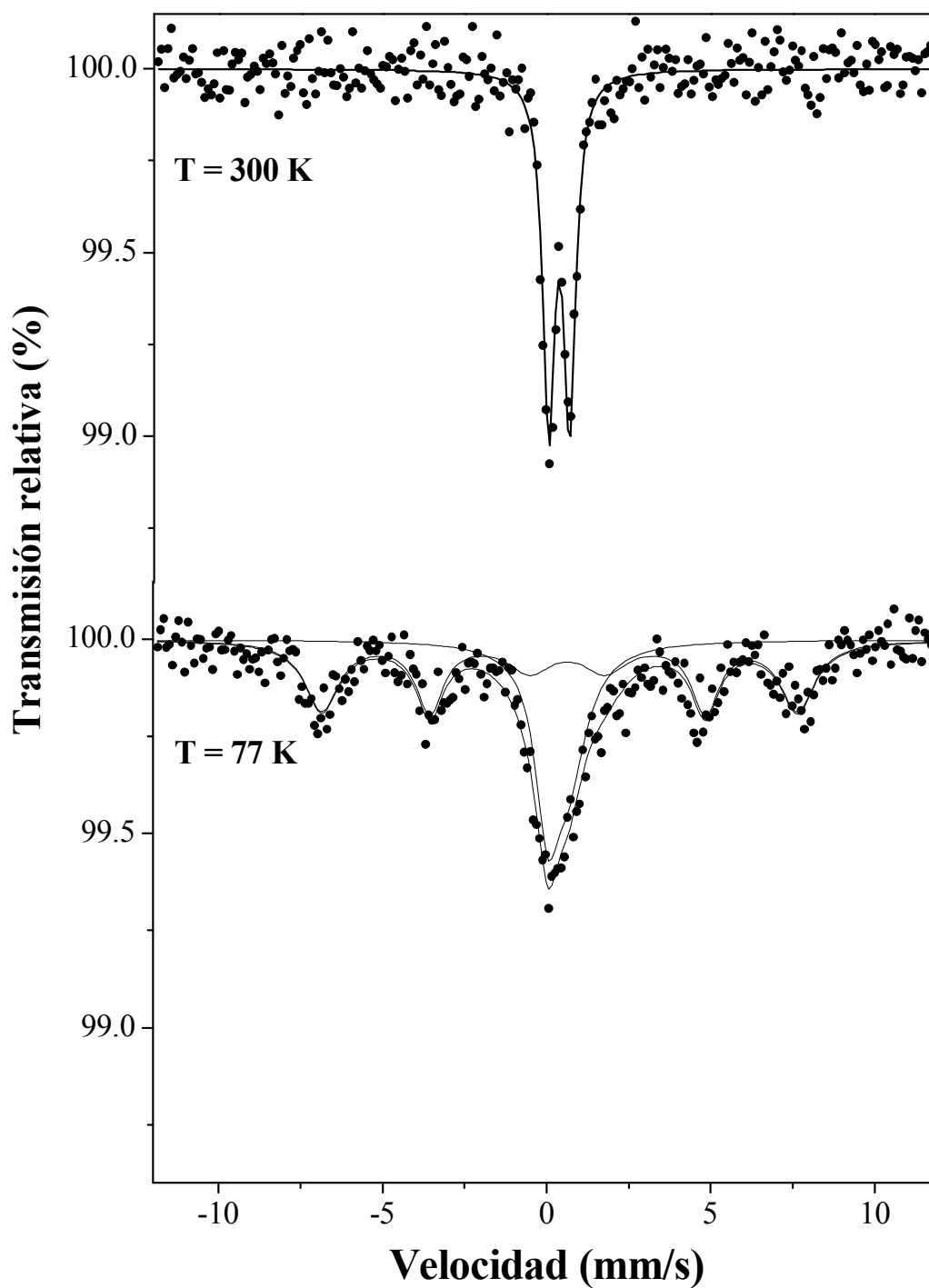


Figura 7-7. Espectro de Mössbauer realizado para Ppy, a temperatura ambiente (300 K) y baja temperatura (77 K).

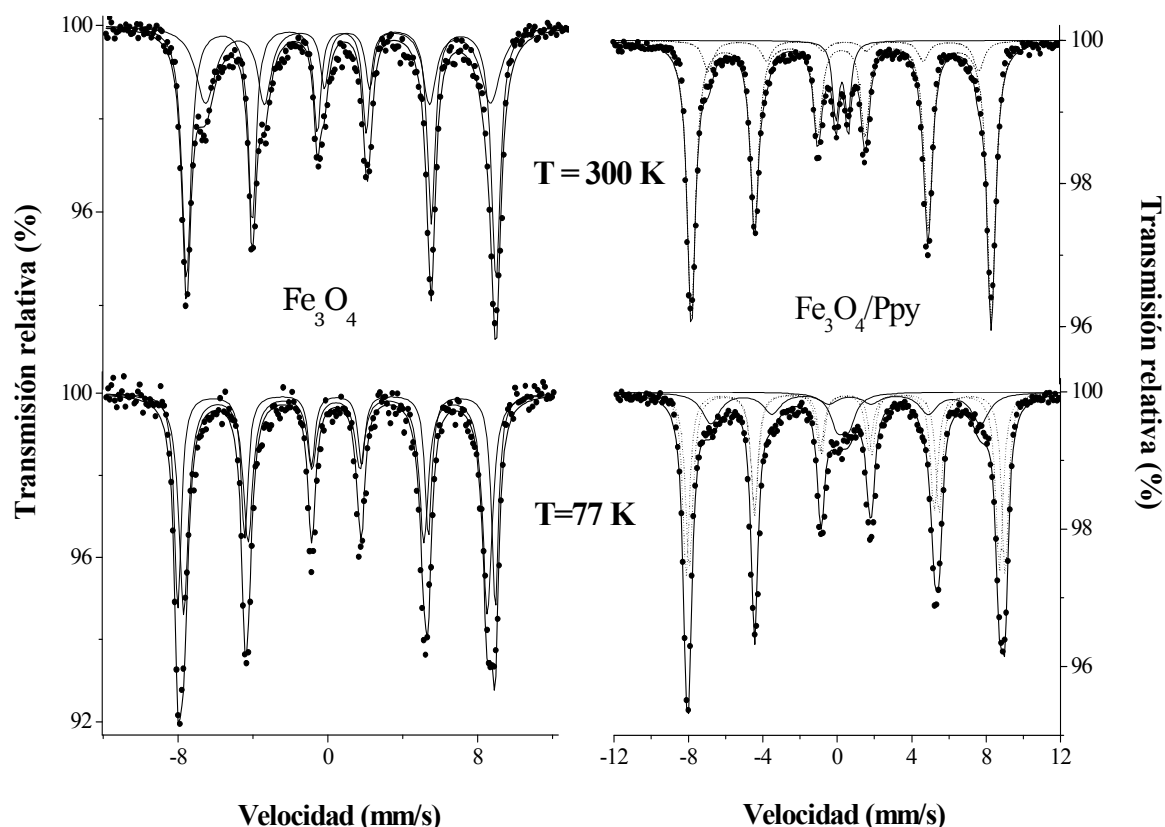


Figura 7-8. Espectros de Mössbauer de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$ obtenidos a temperatura ambiente (300 K) y baja temperatura (77 K).

La Figura 7-8 muestra los espectros Mössbauer de la magnetita de partida a temperatura ambiente y a nitrógeno líquido cuya interpretación ya ha sido abordada en el capítulo anterior, sin embargo se presentan a modo de comparación con los espectros de Mössbauer de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$ bajo las mismas condiciones. Los espectros del composite al que se adicionó un 10% en peso de magnetita respecto al monómero se muestran a la derecha de la figura, también a 300 K y 77K. En este caso los espectros se han interpretado teniendo en cuenta la contribución del posible óxido férrico formado durante el proceso de polimerización. Así a 300 K el espectro resultante es la deconvolución de dos sextetes y un doblete cuadrupolar^[9]. El doblete corresponde a la señal detectada en el polímero. Los parámetros hiperfinos correspondientes a los dos subespectros magnéticos son: $IS = 0.331(2) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $H = 49.6(2) \text{ T}$ y $IS = 0.48(1) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $H = 44.8(1) \text{ T}$. En este caso la ocupación relativa de ambas posiciones ordenadas magnéticamente sería 88/12, por lo que todo hace pensar que parte del Fe_3O_4 ha sido oxidado en el proceso de polimerización a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[16]. No es posible resolver en el espectro Mössbauer las contribuciones del Fe_3O_4 y del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ya que para este último

material se esperan dos subespectros magnéticos no resueltos, con $H = 48.8$ y 49.9 T, y que corresponden al Fe^{3+} en la posición A y B de la estructura espinela respectivamente, y cuyas intensidades relativas varían también en función del número de vacantes de la red. A 77K junto con los dos sextetes magnéticos debidos al Fe_3O_4 / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($IS = 0.48(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y $H = 53.1(1)$ y $IS = 0.38(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y $H = 51.6(1)$ T) se muestra en línea continua la contribución del óxido formado en durante la polimerización. Para interpretar este espectro ha sido necesario fijar todos los parámetros de los dos subespectros correspondientes a la matriz polimérica, a excepción de las áreas relativas.

6. Magnetización

Con el fin de caracterizar más detalladamente las propiedades magnéticas del Ppy en ausencia de magnetita se procedió a obtener la curva de magnetización de este. Como se muestra en la Figura 7-9, la curva de magnetización da una respuesta lineal del material polimérico, es decir, presenta una naturaleza paramagnética. Se sugiere entonces, que durante el proceso de polimerización se forma una pequeña cantidad de óxido u oxihidróxido de Fe(III) , el cual además de poseer un comportamiento paramagnético, sería de tamaño nanométrico.

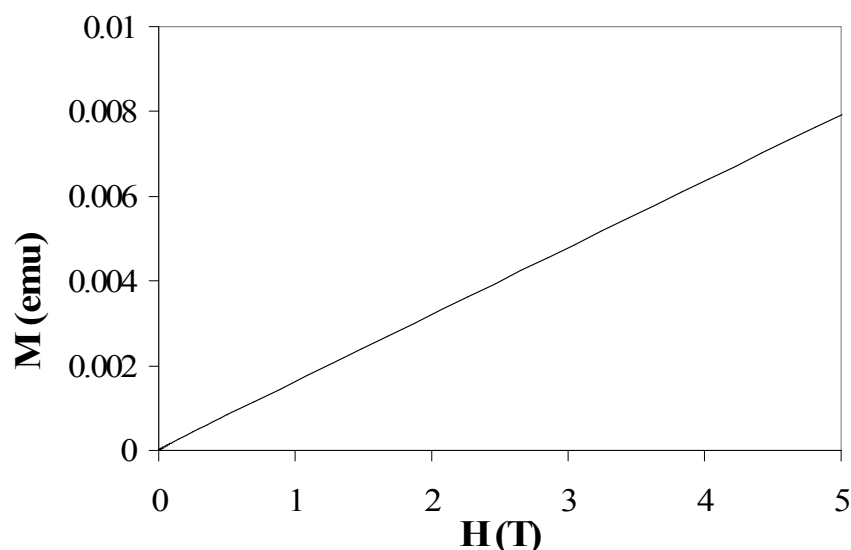


Figura 7-9. Curva de magnetización para Ppy a temperatura ambiente.

Las propiedades magnéticas del composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$ también fueron analizados por VSM. Con la finalidad de realizar una comparación, una curva de imanación del composite junto con la curva de Fe_3O_4 se muestran en la Figura 7-10. El composite que se muestra en la figura corresponde a $\text{Fe}_3\text{O}_4(10\%)/\text{Ppy}$, donde el Fe_3O_4 para ambas casos se obtuvo empleando Me_4NCl 0.04 M aplicando $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante la electrosíntesis.

Como se mencionó anteriormente, la susceptibilidad magnética inicial de la magnetita es muy alta, encontrándose entre 0.01 y $0.1 \text{ J}\cdot\text{T}^{-2}\cdot\text{kg}^{-1}$. Por lo tanto, dominan el comportamiento magnético y determinan la susceptibilidad aún en concentraciones muy bajas, como serían $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

La curva de histéresis del material híbrido muestra un comportamiento ferromagnético. Los valores de saturación magnética se encuentran alrededor de $2.58 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, un valor por debajo del obtenido para las nanopartículas de magnetita de partida ($75 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$). Esto es consecuencia del considerable porcentaje en peso de Ppy en el composite que no contribuye a la imanación. Por otro lado, los valores de coercitividad, *ca.* 170 Oe, son muy parecidos al de las nanopartículas de Fe_3O_4 (página 128), nuevamente esto indica que la magnetita no ha sufrido cambios durante el proceso de polimerización. La magnetización remanente (M_r) de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$ de $0.58 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, muestra también una enorme diferencia con respecto a Fe_3O_4 ($M_r = 12.67 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$). Sin embargo, la relación $M_r/M_s = 0.22$ para Fe_3O_4 no difiere mucho de la relación encontrada para el composite. Esto implica que las nanopartículas mantienen su naturaleza como pseudo-monodominios.

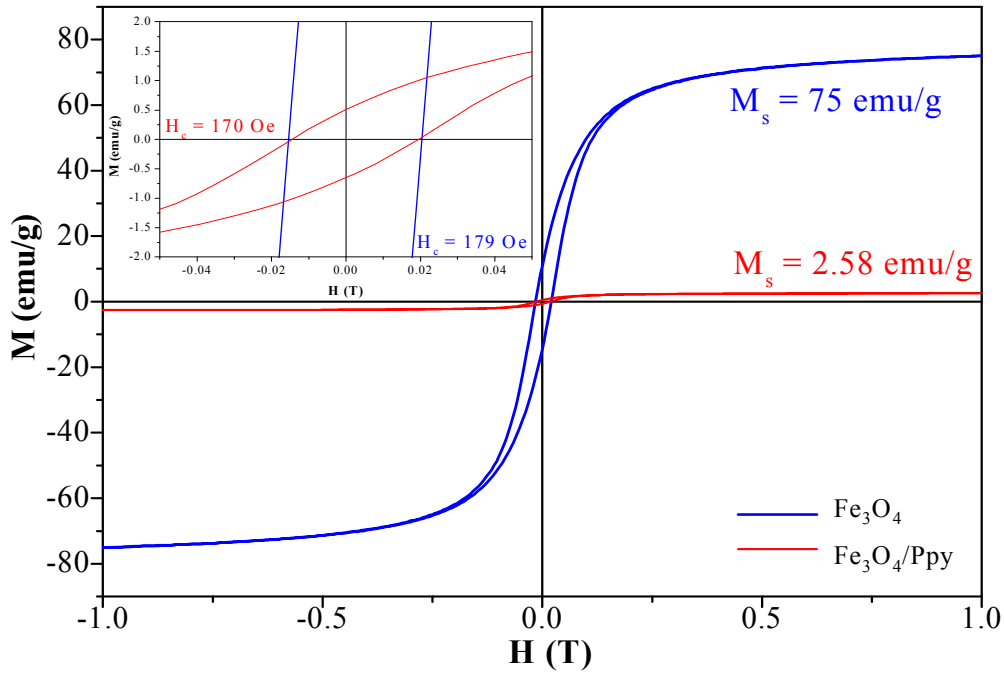


Figura 7-10. Curvas de magnetización comparativa entre Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$, obtenido a temperatura ambiente.

En la Tabla 7-4, se muestran los valores encontrados para las diferentes propiedades magnéticas de los composites analizados. En esta tabla se muestra el electrolito soporte empleado para generar la magnetita y la temperatura a la cual se realizó la medida de magnetización. Los porcentajes de Fe_3O_4 añadidos al composite en peso con respecto al monómero también son dados.

Al bajar la temperatura, M_s y H_c aumentan como consecuencia de la reducción de energía térmica. Dicha reducción está de acuerdo con un comportamiento de las partículas como monodominios, con rotación coherente de los momentos magnéticos, y una contribución a la anisotropía principalmente magnetocristalina. Esto es debido por una parte, a que las partículas son muy cristalinas, (cada partícula es un monocristal), su forma es bastante esférica y la matriz no induce estrés en la superficie de contacto matriz-partícula^[17].

Tabla 7-4. Valores de coercitividad (H_c), saturación magnética (M_s), y magnetización remanente (M_r) obtenidos para $Fe_3O_4(2\%)/Ppy$ y $Fe_3O_4(10\%)/Ppy$, donde Fe_3O_4 se generó en diferentes tensoactivos.

Electrolito	% Fe_3O_4	T (K)	H_s (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s
Me_4NCl	2	300	187.26	1.09	0.23	0.21
		150	281.49	1.17	0.26	0.23
	10	300	178.11	4.63	0.98	0.21
		150	294.25	4.91	1.35	0.27
nBu_4NBr	2	300	197.92	1.05	0.26	0.24
		150	322.51	1.12	0.31	0.28
	10	300	147.42	2.58	0.54	0.21
		150	280.19	2.96	0.80	0.27
$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$	2	300	124.71	1.02	0.15	0.14
		150	223.77	1.10	0.24	0.22
	10	300	124.52	1.03	0.14	0.14
		150	223.83	1.11	0.24	0.22

7. Conductividad: método de cuatro puntas.

Las propiedades eléctricas de los composites fueron medidas por el método de las cuatro puntas. Las muestras de composites fueron prensadas hasta formar una pastilla circular lo suficientemente compacta para poder realizar las medidas. Los datos fueron registrados como valores de resistencia. El valor de conductividad se obtuvo empleando la ecuación 5-1, obteniéndose valores de resistencia por unidades de distancia. La conductividad se obtuvo como el inverso de la resistencia^[18]. Con la finalidad de poder hacer una comparación entre el composite y el Ppy, se realizaron medidas de conductividad de la matriz polimérica sin tener embebidas las nanopartículas de Fe_3O_4 . Los valores encontrados se muestran en la Tabla 7-5. Como se puede observar, cuando se incorpora Fe_3O_4 al Ppy, la conductividad del composite es menor que la conductividad de Ppy. La conductividad disminuye en función de la cantidad de magnetita adicionada. Es decir, cuando se adiciona un 10% de Fe_3O_4 en peso con respecto al monómero, el composite resultante presenta una conductividad aproximada de $5.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Sin embargo, al añadir un 2% de Fe_3O_4 en peso con

respecto al monómero, el composite resultante presenta una conductividad menor aproximada de $1.1 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Este efecto ya ha sido observado por otros autores^[19].

La disminución de la conductividad puede ser debida a dos factores: el primero es el hecho de que la magnetita es un semiconductor, el cual influye en la conductividad total del composite. En segundo lugar esta disminución puede ser debida a un decrecimiento en el nivel de dopado del polímero, hecho que también deriva en una disminución de la conductividad. Aunque la conductividad decrece los valores son suficientes grandes como para considerar al material conductor.

$$\text{Resistividad}^{[18, 20]}: \quad l = \frac{\pi d f}{\ln 2} \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right)$$

Ecuación 7-1 donde $f=1$.

Tabla 7-5. Cálculo y valores de resistividad (l) y conductividad (s) para Ppy y composites obtenidos con los diferentes tensoactivos empleados y a diferentes porcentajes de Fe_3O_4 (2 y 10 %) con respecto al pirrol.

$\%_{\text{p/p}} \text{Fe}_3\text{O}_4$	Electrolito	d (mm)	$\pi d / (\ln 2)$	$(R_1 + R_2)/2$	$l (\text{cm} \cdot \text{S}^{-1})$	$\sigma (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
Ppy		1.11	0.50	15.92	8.01	1.25×10^{-1}
2%	Me_4NCl	0.63	0.29	21.96	6.27	1.60×10^{-1}
	${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$	0.69	0.31	39.78	12.44	8.04×10^{-2}
	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	1.26	0.57	22.60	12.91	8.03×10^{-2}
10%	Me_4NCl	0.78	0.35	41.10	14.53	6.88×10^{-2}
	${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$	1.27	0.59	35.41	20.38	4.91×10^{-2}
	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	2.12	0.96	15.37	14.77	6.77×10^{-2}

8. Bibliografía

1. Aihua Chen, Haiquiao Wang, B. Zhao, X. Li. *Synthetic Metals*, **139** (2003) 411
2. O. Jarjayes, P. H. Fries, G. Bidan. *Synthetic Metals*, **69** (1995) 343
3. Q.-L. Yang, J. Zhai, L. Feng, Y.-L. Song, M.-X. Wan, L. Jiang, W.-G. Xu, Q.-S. Li. *Synthetic Metals*, **135-136** (2003) 819
4. Zhiming Zhang and M. Wan. *Synthetic Metals*, **132** (2003) 205
5. Luis Cumbal, John Greenleaf, David Leun, A.K. SenGupta. *Reactive & Functional Polymers*, **54** (2003) 167
6. R. Gangopadhyay and A. De. *European Polymer Journal*, **35** (1999) 1985
7. Ben Zhong Tang, Yanhou Geng, J.W.Y. Lam, B. Li, Xiabin Jing, X. Wang, F. Wang, A.B. Pakhomov, X.X. Zhang. *Chem. Mater.*, **11** (1999) 1581
8. G. Qiu, Q. Wang, M. Nie. *Macromol. Mater. Eng.*, **291** (2006) 68
9. A. Dey, A. De, S.K. De. *J. Phys. Condens. Matter.*, **17** (2005) 5895
10. T.-M. Wu, S.-J. Yen, E.-C. Chen, T.-W. Sung, R.-K. Chiang. *Sci. Polym. Chem.*, **45** (2007) 4647
11. M. Biswas and A. Roy. *J. Appl. Polym. Sci.*, **51** (1994) 1575
12. M. Zic, M. Ristic, S. Music. *J. Mol. Struct.*, **834-836** (2007) 141
13. G.K. Wetheim, *The Mössbauer Effect*, Academic Press, New York and London, 1964
14. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, New York, N. Y., USA, 1996
15. J.P. Stampfel, W.T. Oosterhuis, B. Window, F.D. Barros. *Phys. Rev. B*, **8** (1973) 4731
16. Y. Xiaotun, X. Lingge, N.S. Choon, C.S.O. Hardy. *Nanotech.*, **14** (2003) 624
17. M.P. Morales, S.A. Walton, L.S. Prichard, C.J. Serna, D.P.E. Dickson, K. O'Grady. *J. Magn. Mater.*, **190** (1998) 357

18. L.J.v.d. Pauw. Philips Tech. Rev., **20** (1958) 220
19. J.C. Aphensteguy and S.E. Jacobo. J. Mater. Sci., **42** (2007) 7062
20. M. Yamashita, T. Nishii, H. Mizutani. Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) 695

“All that glitters may not be gold, but at least it contains free electrons.”

John Desmond Baernal

Capítulo 8 . Azul de metileno

En los últimos veinte años, se está realizando un gran esfuerzo por parte de los investigadores en la síntesis y desarrollo de materiales inteligentes, llamados así porque responden de manera diferente frente a determinados estímulos. Dentro de este campo se ha iniciado una línea de investigación en el tratamiento de afecciones tumorales por métodos basados en nanopartículas recubiertas^[1-3]. Estos esfuerzos no solo están encaminados al uso de las propiedades (*e.g.* magnéticas, ópticas y eléctricas) de estos materiales, si no también en la funcionalización de las mismas, permitiendo su posible uso, por ejemplo en bioreconocimiento de células cancerígenas^[4]. En particular, un gran número de investigadores están considerando la posibilidad del uso de estos nanomateriales en terapia fotodinámica (photodynamic therapy, PDT)^[5]. Esta terapia está basada en el concepto de moléculas fotosensibles, que generan especies de oxígeno reactivo cuando son irradiadas, tales como oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$)^[6, 7] o radicales libres^[7], los cuales pueden causar un daño irreversible en el tejido tratado^[5].

Uno de los compuestos empleados para este propósito es el azul de metileno (AM). Este es un fotosensibilizador con interesantes propiedades fotofísicas y fotoquímicas^[8] y que ha mostrado resultados muy alentadores *in vivo* con respecto a la regresión del cáncer e infecciones debidas a microorganismos. Algunos trabajos han sido realizados en este sentido. Así, L.M. Rossi *et al.*^[9] han estudiado la adsorción de azul de metileno sobre partículas de magnetita recubiertas por sílice. En dicho estudio la

detección de oxígeno singlete fue realizada mediante un método físico basado en la medida directa de la luminiscencia de $^1\text{O}_2$ a 1270 nm y por método indirecto usando un sondeo químico^[9].

Debido a la estructura de AM (Figura 8-1) cuando se realiza la electrólisis directa de este compuesto sobre un material con un sobrepotencial muy alto en la evolución de oxígeno, éste se oxida en la superficie del ánodo, a causa de los radicales hidroxilo adsorbidos y electrogenerados por la descarga de agua^[10, 11]. Por esta razón cuando se realiza la electrooxidación de $\alpha\text{-Fe}$ para sintetizar nanopartículas de Fe_3O_4 sólo en presencia de AM, estas no se generan, y el electrodo queda recubierto de un polímero de AM. Este polímero se adhiere fuertemente sobre la superficie del electrodo de hierro e impide su posterior oxidación para generar iones Fe^{2+} , el primer paso para la electrosíntesis de magnetita. Por esta razón se empleó como electrolito soporte un tensoactivo amoniacal al que se fueron adicionando pequeñas concentraciones de AM, para encontrar la concentración óptima a la que este se adsorbía a las nanopartículas generadas, al tiempo que no se polimerizaba sobre la superficie del electrodo.

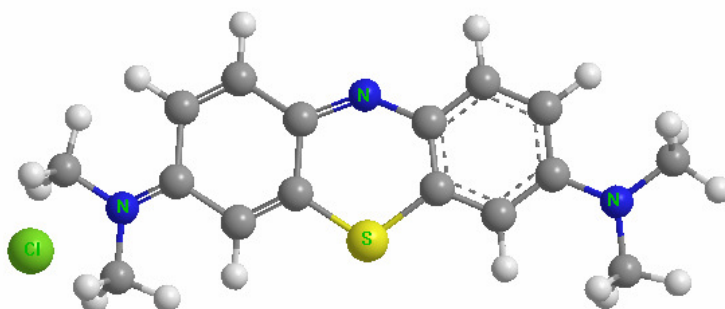


Figura 8-1. Estructura 3D de azul de metileno (AM)

Para la electrooxidación del hierro se empleó una densidad de corriente constante de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La elección de este valor se basó en los resultados obtenidos previamente en cuanto a tamaño y distribución de las nanopartículas (Capítulo 6). Como medio electrolítico se empleó una disolución $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de AM en 0.04 M de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$. La elección del tensoactivo se hizo también en base estudios previos, donde se observó una mayor interacción del $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ con las nanopartículas electrosintetizadas.

Una vez obtenido el material este fue caracterizado por distintas técnicas para conocer la influencia del AM sobre el tamaño, forma y distribución de las mismas, así

como sus propiedades magnéticas, y por tratarse de un fluoróforo, sus propiedades fluorescentes.

1. **Resultados y discusión**

En la Imagen 8-1 se muestra una micrografía TEM del material sintetizado. Como se puede observar la forma y tamaño es muy similar a las nanopartículas obtenidas en ausencia de AM. Sin embargo, estas partículas se encuentran más agregadas que las electrosintetizadas sin AM. El fenómeno de aglomeración que en este caso se presenta, puede explicarse mediante la formación de poli(azul de metileno).

Este polímero se puede formar electroquímicamente bajo determinadas condiciones de potencial y pH^[10]. (Por ejemplo, el azul de metileno se polimeriza cuando el pH de la disolución es mayor de 6), condición que se cumple en el presente sistema.

La i aplicada durante estas experiencias ($100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) es la óptima para electrosintetizar Fe_3O_4 . Sin embargo, también promueve la electropolimerización de AM.

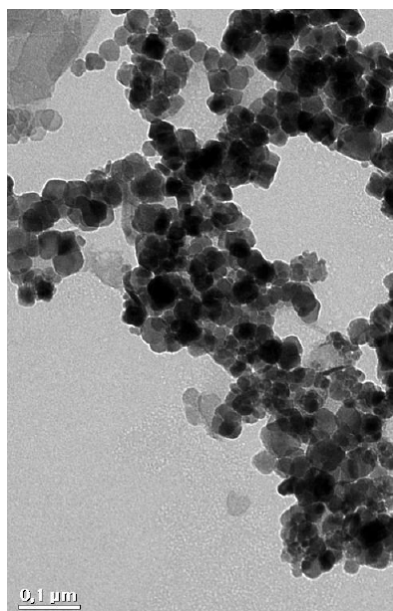


Imagen 8-1. Micrografía TEM obtenida para el producto de electrosíntesis empleando como electrolito soporte $\text{AM}/\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ a $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1800 s.

Para conocer el tamaño medio del material obtenido se midieron al menos 100 nanopartículas y se representó la distribución de tamaño de las mismas (Figura 8-2). Se observa que el tamaño medio encontrado es del orden de 27.9 nm con una distribución estándar de 4. El tamaño es ligeramente superior que el de las nanopartículas sin recubrimiento de AM (Tabla 8-1) obtenidas bajo las mismas condiciones de síntesis. Aunque ambos valores se encuentran dentro del rango de las desviaciones medias.

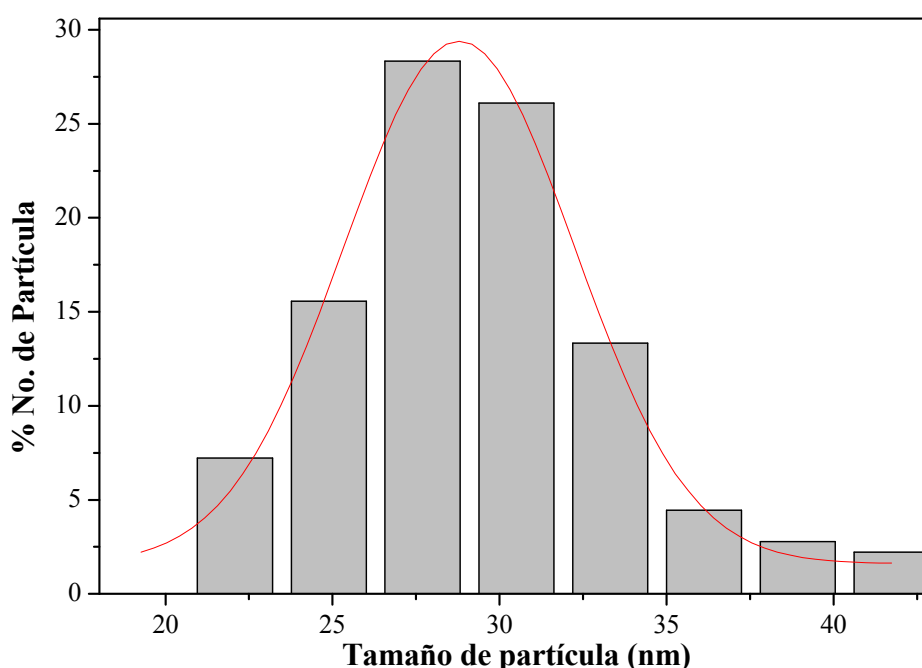


Figura 8-2. Distribución de tamaño para las nanopartículas medidas en las micrografías TEM.

Tabla 8-1. Medidas del tamaño de partícula de Fe_3O_4 electrosintetizada bajo las mismas condiciones empleando 1×10^{-3} M AM/ $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ y 0.04 M $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ como electrolitos soportes.

Electrolito	Tamaño promedio (nm)	Mediana (nm)	Desviación estándar
AM/ $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	27.9	28.8	4
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	23.4	23.7	3.4

Para conocer la cristalinidad y las fases presentes en las nanopartículas de Fe_3O_4 se adquirieron los difractogramas de rayos X de las muestras y se compararon con los

diagramas de difracción obtenidos al no emplear AM en la reacción. De igual forma, se empleó la ecuación de Scherrer con el fin de determinar el tamaño de partícula a partir del pico de mayor intensidad, (3 1 1). Los resultados, que se muestran en la Tabla 8-2, indican que el tamaño de la partícula electrosintetizada en presencia o ausencia de AM no se ve afectada, como ya se demostró mediante las medidas realizadas por TEM.

La Figura 8-3 muestra los difractogramas, donde la indexación de todos los picos corresponde a magnetita (JCPDS no. 00-001-1111, Figura 4-2), no habiendo en ningún caso un pico añadido que indicara la presencia de otra especie, ni orgánica ni inorgánica. Dos cosas se pueden deducir de estas medidas. La primera podría ser que el AM no hubiera interactuado con las nanopartículas, por lo que el método o la síntesis no se realizó en las condiciones más óptimas. En segundo lugar, se podría pensar que el AM se encuentra adsorbido sobre la superficie del material, pero no ejerce un efecto que modifique las características estructurales del mismo.

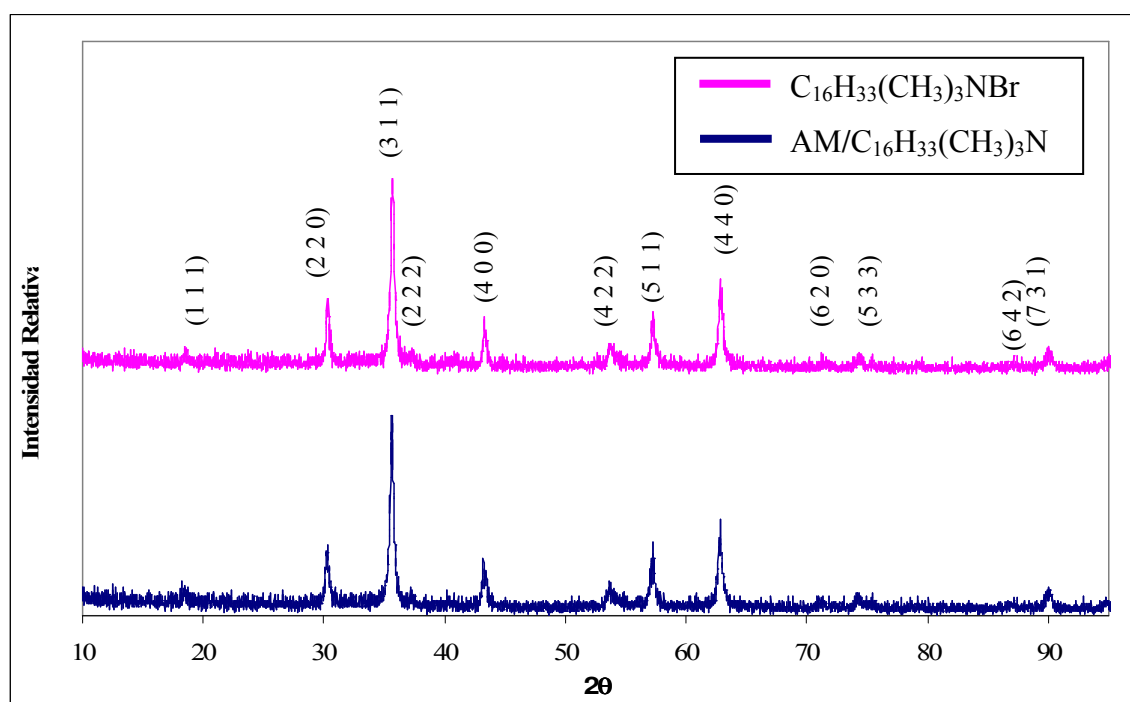


Figura 8-3. Difractograma del producto de electrosíntesis con $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ 0.04 M y AM 1×10^{-3} M/ $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ como electrolitos soportes, $T = 60^\circ\text{C}$, $i = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $t = 1800 \text{ s}$.

Tabla 8-2. Determinación del diámetro de partícula al emplear AM 1×10^{-3} M / $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ y $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ 0.04 M a $T = 60^\circ C$, $i = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y $t = 1800 \text{ s}$.

Electrolito	Altura	β_d ($^\circ$)	β_d (rad)	2θ ($^\circ$)	θ (rad)	D (nm)
AM/($C_{16}H_{33}$)Me ₃ NBr	191.48	0.3309	5.77×10^{-3}	35.62	0.311	24.03
($C_{16}H_{33}$)Me ₃ NBr	247.37	0.3402	5.94×10^{-3}	35.69	0.311	24.54

Con el fin de elucidar cual de las dos premisas pudiera ser la correcta, se realizaron espectros de UV-visible, infrarrojo y raman.

El estudio UV/Vis se llevó a cabo de forma comparativa, contrastando los datos de una disolución coloidal de nanopartículas de Fe_3O_4 en AM/ CH_3OH con una disolución coloidal de nanopartículas de Fe_3O_4 electrosintetizadas en la disolución de AM/ $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ y una última disolución de AM solamente.

La Figura 8-4 muestra los espectros obtenidos para las tres disoluciones. En el caso de la disolución coloidal de las nanopartículas de Fe_3O_4/AM , se observan un par de máximos de absorbancia que aparecen a $\lambda = 286.90$ y $\lambda = 617.90$ nm. Por otro lado, hay cuatro máximos de absorbancia en el espectro de AM (Tabla 8-3), los cuales se encuentran presentes en el espectro de la disolución coloidal $Fe_3O_4/AM/C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, pero ligeramente desplazadas hacia el azul, con valores de 291.72, 324.82, 608.17 y 655.92 nm, respectivamente.

Tabla 8-3. Máximos encontrados en los espectros UV/Vis para las soluciones coloidales S1, S2, y S3.

Muestra	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)
Fe_3O_4/AM	286.90	—	580.54	617.90
$Fe_3O_4/AM/C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$	291.72	326.21	615.12	660.74
AM/ CH_3OH	291.72	324.82	608.17	655.92

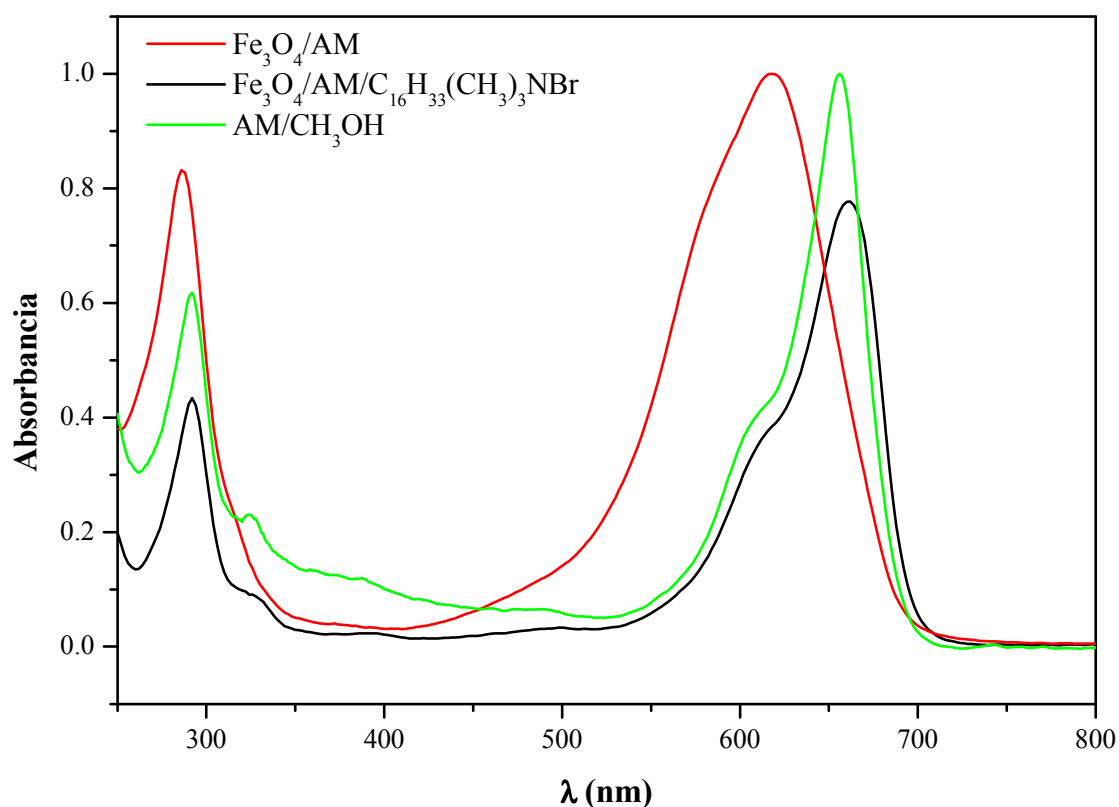


Figura 8-4 . Espectros de UV/visible obtenidos para las suspensiones coloidales S1, S2 y S3 en el rango de 250 a 800 nm.

El desplazamiento observado de los picos de absorbancia puede ocurrir por dos causas. Por un lado, la frecuencia de resonancia de plasmón depende del índice de refracción del medio que le rodea, donde la magnetita tiene un índice de refracción mayor ($n = 2.42$) que el agua ($n = 1.33$)^[4, 12]. Este además se ve afectado por la distribución de tamaño de las nanopartículas y su nanoestructura geométrica^[13]. Por otro lado, el desplazamiento de los máximos puede deberse a la agregación de partículas de magnetita, causada por la adsorción del AM sobre la superficie de la nanopartícula^[14] y dimetilación de AM. Este fenómeno ha sido anteriormente ya descrito, donde la magnetita sintetizada por oxidación química en medio básico promueve la dimetilación sucesiva de AM^[13], en un proceso que es función del tiempo. La misma situación ocurre durante la electrosíntesis^[10].

De esta forma es posible concluir que tanto AM como C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr se encuentran en el producto de reacción, ya sea adsorbidos o absorbidos en la nanopartícula de Fe₃O₄, como monómero o bien como polímero. Sin embargo, de

acuerdo con los datos obtenidos para la electrosíntesis de Fe_3O_4 en $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, este se encuentra fuertemente adsorbido a la superficie de la nanopartícula, situación que se puede extrapolar al presente caso, es decir el surfactante al producirse los primeros estadios de crecimiento de la nanopartícula se adsorbe sobre ella y es el AM el que se adsorbe sobre el surfactante.

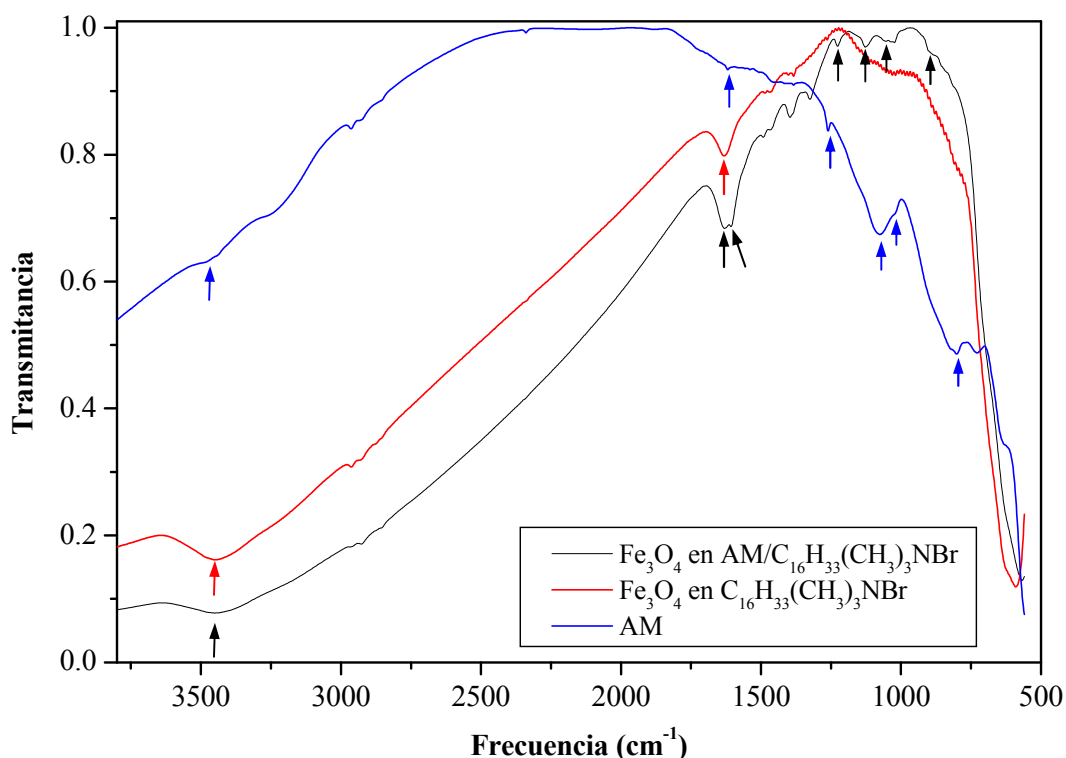


Figura 8-5. Espectro FT-IR para las Fe_3O_4 en $\text{AM}/\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ y $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$. El espectro de AM también se muestra.

Para corroborar este hecho se hicieron medidas de espectroscopia FT-IR para las partículas de Fe_3O_4 electrosintetizadas en $\text{AM}/\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ y $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, cuyas muestras fueron preparadas en pastilla con KBr al 2% p/p. También se hizo un espectro de AM para emplearlo como referencia. Se trabajó en el rango de frecuencia de 3800 a 500 cm^{-1} .

El espectro de AM (Figura 8-5) muestra una banda ancha alrededor de 3453 cm^{-1} , que corresponde a los modos vibracionales de tensión del N-H (Figura 8-6). Las señales solapadas a 1620 cm^{-1} se deben a los modos vibracionales de tensión de los anillos

fenilo, es decir, una mezcla de las vibraciones C=C y C=N. A 1262, 1074 y 1023 cm^{-1} las bandas se atribuyen a las vibraciones deformación del enlace C–H del anillo de fenotiazina y a los enlaces N–C de los grupos N–CH₃. En 830 cm^{-1} , la señal se asigna a las vibraciones de deformación de los enlaces C–H del anillo fenotiazina^[15].

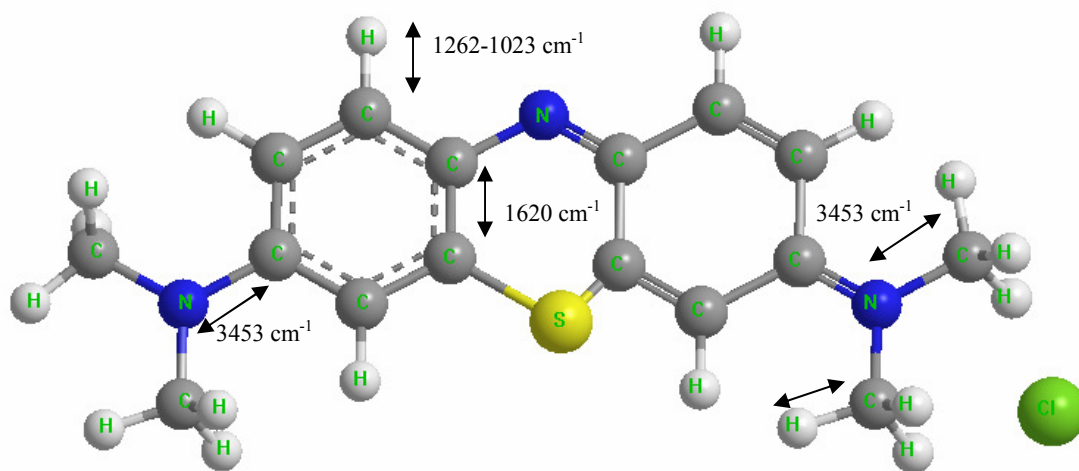


Figura 8-6. Representación esquemática de AM, y los enlaces a los que se asignan las bandas de FT-IR.

En el caso de las muestras de reacción, ambos espectros muestran una gran similitud (Figura 8-5), lo que indica que al menos la molécula del tensoactivo se encuentra presente. Para el material preparado sólo en C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr, la señal alrededor de 3448 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de tensión H–O, mientras que a 1632 cm^{-1} aparecen los modos vibracionales por deformación del agua adsorbida en la superficie de las nanopartículas. Entre el rango de frecuencias de 1490 y 1350 cm^{-1} aparecen una serie de bandas que se asignan a las vibraciones por deformación de los enlaces C–H de las cadenas alquílicas del tensoactivo (Figura 8-7). A 1260 cm^{-1} hay una señal muy débil que corresponde a las vibraciones por tensión del enlace N–C alifático en el tensoactivo^[16].

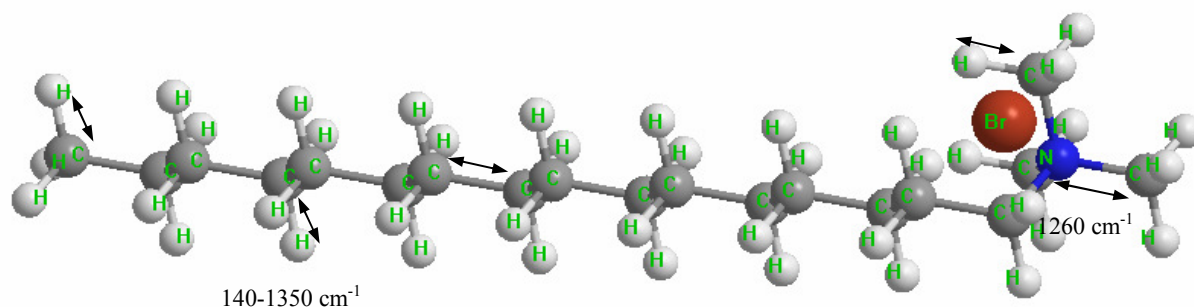


Figura 8-7. Representación esquemática de $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ y los enlaces a los que se asignan las bandas de FT-IR.

Finalmente, el espectro de las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas en $AM/C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ muestra una serie de bandas que corroboran que ambos compuestos orgánicos están presentes en el material. La señal a 3453 cm^{-1} se asigna tanto al agua adsorbida a la superficie de Fe_3O_4 como a las vibraciones de los enlaces N-H de AM. Se observa también las señales a 1632 cm^{-1} (H_2O adsorbida) y a 1603 cm^{-1} ($C=N-H$ y $C=N$, vibraciones de tensión). La muestra en $AM/C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ también presenta bien definidas en 1223 , 1125 , 1018 y 800 cm^{-1} , las cuales están desplazadas con respecto a las bandas observadas para el compuesto AM ^[14].

La comparación de los tres espectros de FT-IR señala que el AM se encuentra adsorbido en la superficie de las nanopartículas de Fe_3O_4 que fueron sintetizadas en presencia del mismo. El límite que presentó este análisis fue, que el rango de frecuencias en el que se estudió no llegaba a 250 cm^{-1} , lo que no permitió discernir si la naturaleza de la nanopartícula se veía influenciada, pues las bandas características de Fe_3O_4 aparecen debajo de 500 cm^{-1} . Aunque los análisis realizados por TEM y difracción de rayos-X no muestran este hecho.

El análisis de espectroscopia Raman se llevó a cabo en el material sintetizado en ausencia y presencia de AM (Figura 8-8). Las señales a 450 , 1389 y 1625 cm^{-1} son características del azul de metilo^[14, 17]. Las señales a 480 y 1625 cm^{-1} son las típicas para el AM adsorbido, mientras que la señal a 1420 cm^{-1} es la clásica para el poli(azul de metileno)^[6, 10, 13, 14, 17, 18]. En el espectro para $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, las dos bandas observadas a 657 y 399 cm^{-1} son características de la magnetita^[17, 18], mientras que las bandas a 1290 y 2925 cm^{-1} están relacionadas con la presencia del surfactante. De los espectros realizados se puede decir que tanto el tensoactivo como el AM quedan

adsorbidos a la nanopartícula. Se comprueba, además que el AM se polimeriza, y que también se encuentra presente en el material sintetizado.

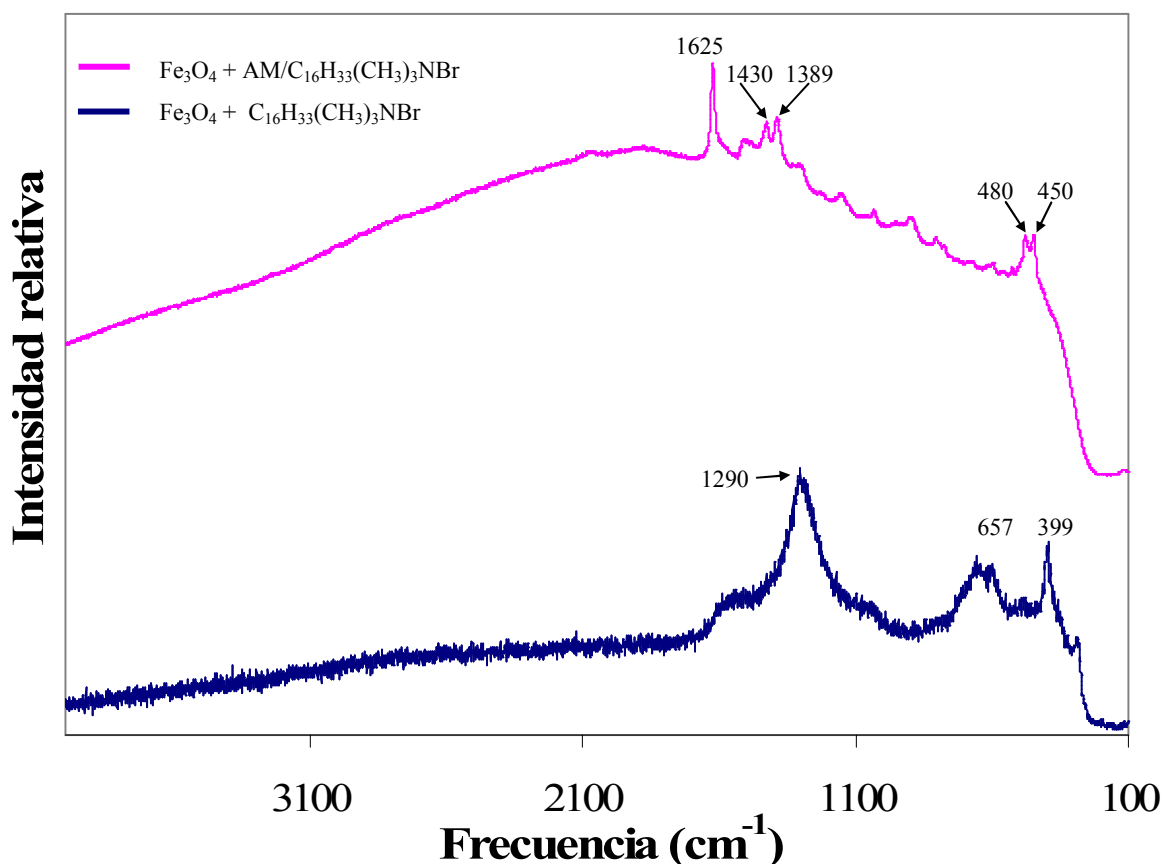


Figura 8-8. Espectros Raman para $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{AM}/\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$. La excitación por láser fue a 632 nm, resonando con AM.

2. *Propiedades Magnéticas*

Debido a que las propiedades magnéticas del Fe_3O_4 son características de su naturaleza estructural, se realizaron curvas magnéticas como un método analítico del producto de reacción de electrosíntesis.

A partir de la curva de magnetización (Figura 8-8) se obtienen los valores de H_c , M_r , M_s y la relación M_r/M_s , datos que se muestran en la tabla 5-4. Los valores indican que el comportamiento de las muestras es ferromagnético, característico de nanopartículas de tamaños mayores a 10 nm. Comparando los valores de H_c de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AM}/\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ con $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, se puede observar que el primero es menor con respecto al segundo. Es evidente, por los resultados obtenidos en

XRD y TEM, que el tamaño de partícula no disminuye cuando AM está presente durante la electrosíntesis de Fe_3O_4 , por lo tanto, H_c podría estar relacionado con las interacciones entre las nanopartículas. Probablemente, el hecho de que estén aglomeradas, provoca que estas interacciones sean mayores, evidenciándose en la coercitividad. En el caso de M_s , los datos indican que al haber AM presente su valor decae considerablemente, probablemente debido a los efectos de spin canting causados por los efectos de superficie. El AM parece influir en la alineación de los momentos magnéticos con el campo externo, de forma que alcanza a valores pequeños su máxima magnetización. De manera similar, se pueden interpretar los valores de M_r . La relación M_r/M_s para ambas muestras es constante, por lo tanto estos materiales pueden clasificarse como pseudo-monodominios.

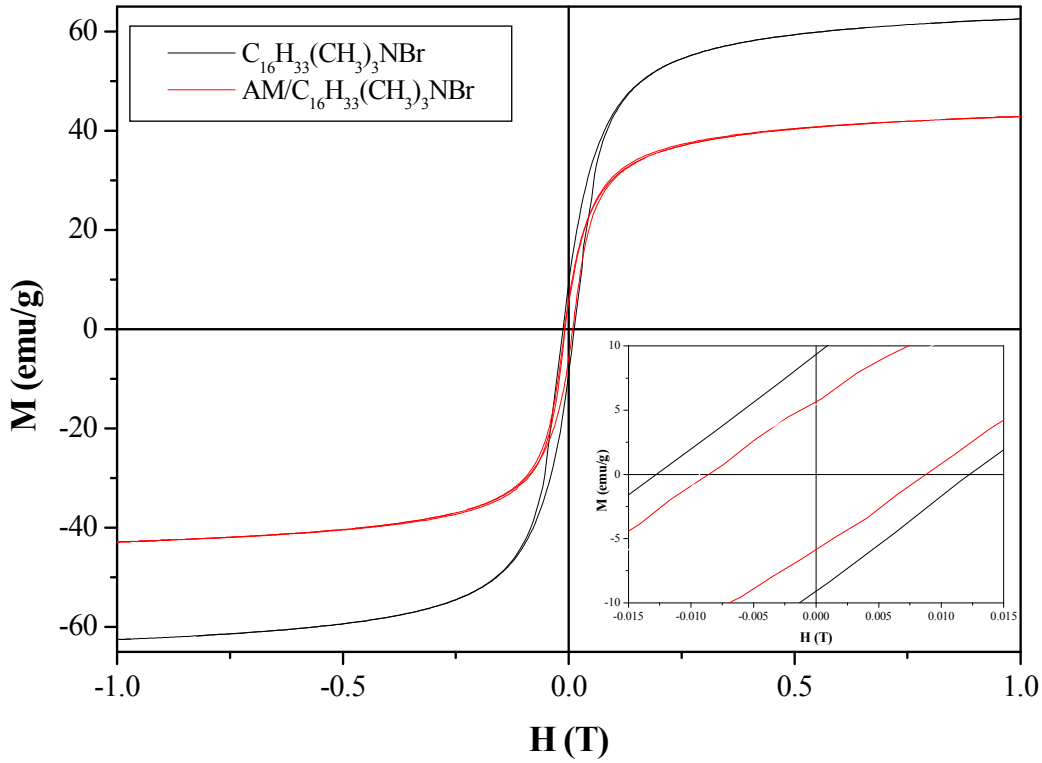


Figura 8-9. Curvas de magnetización para las nanopartículas de Fe_3O_4 electrosintetizadas en los electrolitos: AM; $\text{AM/C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$; y $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$.

Tabla 8-4. Valores de coercitividad (H_c), saturación magnética (M_s), y magnetización remanente (M_r) obtenidos para Fe_3O_4 en AM; AM/ $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$; y $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$.

Electrolito	T (K)	H_s (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s
$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$	300	124.91	60.53	9.24	0.15
AM/ $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$	300	86.91	41.46	5.78	0.14

Se procedió a estudiar la influencia de la temperatura de reacción sobre las propiedades magnéticas del material electrosintetizado. Las temperaturas a las que se realizaron las electrosíntesis fueron $T = 20, 30, 40, 60$ y $80\text{ }^{\circ}C$ para el electrolito soporte AM/ $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$. A modo de comparación, se hicieron las mismas experiencias para el electrolito $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$. Los parámetros evaluados fueron la coercitividad y saturación magnética.

Los datos fueron obtenidos a partir de las correspondientes curvas de imanación, con los cuales se generaron las representaciones gráficas mostradas en la Figura 8-10 para la coercitividad y Figura 8-11 para la saturación magnética.

Como se muestra en la Figura 8-10, la temperatura de reacción afecta de forma directamente proporcional a H_c . Conforme la temperatura de reacción aumenta, H_c también aumenta. El fenómeno es observado para ambos electrolitos soportes. H_c posee un valor más alto cuando AM no está presente, de forma que se puede asumir que las moléculas adsorbidas en la superficie de la nanopartícula de Fe_3O_4 aumentan la interacción entre las mismas con respecto de las nanopartículas de Fe_3O_4 con $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ como única molécula orgánica adsorbida en su superficie.

Para el caso de M_s , este no parece estar influenciado por la temperatura. La presencia de AM en el material sigue teniendo efectos de spin canting.

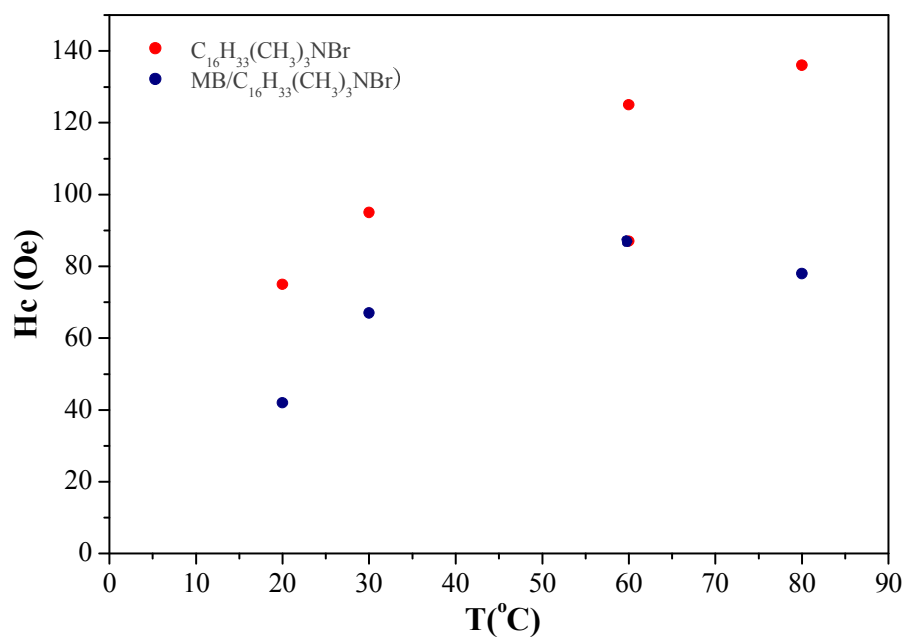


Figura 8-10. Representación de H_c con respecto a la temperatura de reacción empleando $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ y AM/ $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ como electrolitos.

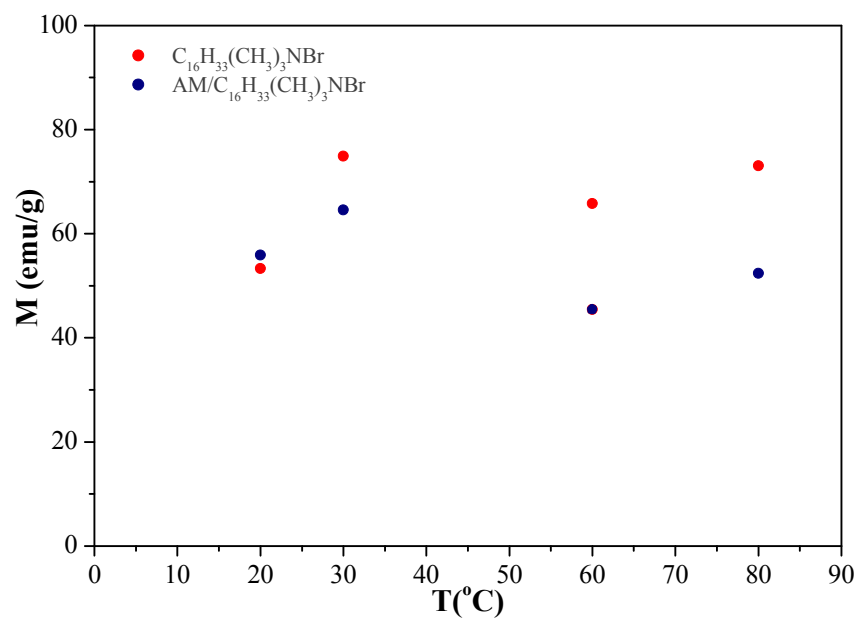


Figura 8-11. Representación de M_s con respecto a la temperatura de reacción empleando $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ y AM/ $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ como electrolitos.

Debido a que el AM es un fluoróforo, se aprovechó esta propiedad para observar mediante microscopía confocal la presencia del mismo en el producto de reacción al ser irradiado con radiación ultravioleta ($\lambda = 633 \text{ nm}$). El AM, en el estado oxidado, es de color azul oscuro, cuando se expone a la luz visible emite fluorescencia de color rojo^[19]. Se obtuvieron micrografías con el microscopio confocal a temperatura ambiente, empleando una fuente láser de helio-neón. Para su observación se preparó una disolución coloidal con el material de interés. Una gota de dicha disolución fue colocada en un portaobjetos, y se esperó a que la muestra estuviera completamente seca. En la Imagen 8-2 se muestra la micrografía de nanopartículas Fe_3O_4 sintetizadas en presencia de AM.

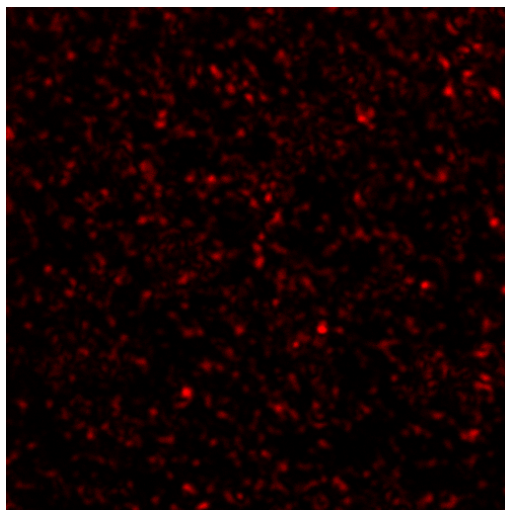


Imagen 8-2. Micrografía de microscopía confocal obtenida para Fe_3O_4 preparado en $\text{AM/C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$.

Es evidente, que la fluorescencia roja se debe a la presencia de AM en el material. También es claro que sus propiedades ópticas no se vieron afectadas por el proceso de síntesis, y que el material final posee además de propiedades magnéticas, propiedades fluorescentes.

3. Referencias

1. P. Alivisatos. Nat. Biotechnol., **22** (2004) 47
2. K. Khosravi-Darani, A. Pardakhty, H. Honorpisheh, V.S.N.M. Rao, M.R. Mozafari. Micron, **38** (2007) 804
3. Y.-M. Huh and Y.J. Kim. Curr. Appl. Phys., **681** (2006) e22
4. Y. Xian, F. Liu, Y. Xian, Y. Zhou, L. Jin. Electrochim. Acta, **51** (2006) 6527
5. D.B. Tada, L.L.R. Vono, E.L. Duarte, R. Itri, P.K. Kiyohara, M.S. Baptista, L.M. Rossi. Langmuir, **23** (2007) 8194
6. S.H.d.A. Nicolai, P.R.P. Rodrigues, S.M.L. Agostinho, J.C. Rubim. J. Electroanal. Chem., **527** (2002) 103
7. A. Mills and J. Wang. J. Photochem. Photobiol. A Chem., **127** (1999) 123
8. H.C. Junqueira, D. Severino, L.G. Dias, M.S. Gugliotti, M.S. Baptista. Phys. Chem. Chem. Phys., **4** (2002) 2320
9. L.M. Rossi, L.F. Shi, F.H. Quina, Z. Rosenweig. Langmuir, **21** (2005) 4277
10. J. Liu and S. Mu. Synth. Met., **107** (1999) 159
11. F.S. Damos, R.C.S. Luz, L.T. Kubota. J. Electroanal. Chem., **581** (2005) 231
12. C. Xu, J. Xie, N. Kohler, E.G. Walsh, Y.E. Chin, S. Sun. Chem. Asian J., **3** (2008) 548
13. G.-N. Xiao and S.-Q. Man. Chem. Phys. Lett., **447** (2007) 305
14. J.C. Rubim, M.H. Sousa, J.C.O. Silva, F.A. Tourinho. Braz. J. Phys., **31** (2001) 402
15. X. Li, M. Zhong, C. Sun, Y. Luo. Mat. Lett., **59** (2005) 3913
16. R.T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, Editorial Alhambra, S.A., Madrid, España, 1979
17. M.A. Legodi and D.d. Waal. Dyes Pigm., **74** (2007) 161
18. M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J.C. Rubim. J. Raman Spec., **31** (2000)

19. O.V. Povstyan, D.V. Gordienko, M.I. Harhun, T.B. Bolton. Cell Calcium, **33** (2003) 223

“La satisfacción de la riqueza no se encuentra en la mera posesión o en el gasto fastuoso, pero en su aplicación prudente”

Miguel de Cervantes

Capítulo 9 Aplicaciones

A lo largo de esta tesis se ha mencionado el interés que para los investigadores tienen las aplicaciones de las nanopartículas magnéticas y más concretamente la magnetita en distintos campos de la ciencia. Con el fin de comprobar el comportamiento de las nanopartículas obtenidas en este trabajo, se han realizado dos aplicaciones de las mismas. La primera ha sido estudiar el efecto catalítico de estas, embebidas en una matriz de pasta de carbono frente a la reducción y oxidación de peróxido de hidrógeno y la segunda comprobar el calentamiento que las mismas generan cuando sobre ellas se aplica un campo magnético externo alterno.

1. Estudio de la oxidación-reducción de H_2O_2

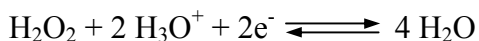
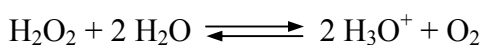
El estudio de la oxidación-reducción de agua oxigenada es de gran importancia, ya que es el producto de numerosas reacciones enzimáticas que involucran oxidasas, como la L-aminoácido oxidasa, la glucosa oxidasa, etc.^[1, 2]. Es un biometabolito de interés por ser producto intermedio de la reducción de oxígeno a agua, siendo las catalasas las enzimas encargadas de eliminarlo^[3, 4]. Desde el punto analítico también tiene gran valor, porque el desarrollo de sensores que permita su cuantificación, hace posible la detección de importantes bioanalitos en los que el peróxido de hidrógeno se obtiene luego de la regeneración enzimática en presencia de oxígeno^[5-7].

Las enzimas naturales han sido estudiadas a lo largo de más de 200 años y juegan un papel muy importante en bioquímica. Estas son también utilizadas en aplicaciones prácticas de medicina, química industrial, procesamiento de alimentos y agricultura. Las enzimas naturales como catalizadores biológicos poseen muchas ventajas tales como su alta especificidad o su alta eficiencia. Pero tienen en contraposición algunas serias desventajas como son: 1) su fácil desnaturalización con cambios en el medio, con lo cual su actividad catalítica depende de la integridad de la conformación de su proteína nativa, 2) pueden ser digeridos por proteasas y 3) su preparación y purificación normalmente es larga y costosa. Por estas razones, se están llevando a cabo muchos esfuerzos en sustituir estas enzimas naturales por enzimas miméticas^[8, 9]. La catalasa es uno de los biocatalizadores más efectivos pero tiene como contrapartida como ya se ha mencionado, su alto coste. En su lugar se pueden usar soportes inorgánicos (alúmina)^[10] y biopolímeros (gelatina de citosan, celulosa)^[11]. También se han estudiado diferentes métodos de acoplamiento, donde uno de los que mejores resultados se ha obtenido con glutaraldehído y más recientemente se ha publicado la actividad de la catalasa soportada sobre quitosano, celulosa y FeCl_2 sobre alúmina tratada^[12].

Partículas magnéticas pueden ser también utilizadas como un material soporte de agarosa o dextrano y de biomoléculas las cuales se unen de forma covalente sobre su superficie^[13, 14]. Se ha demostrado que es posible inmovilizar 97% de albúmina sérica bovina (BSA) por enlace covalente a estas partículas, sin pérdida de sus propiedades. También importantes enzimas, como fosfatasa (alcalinas y ácidas) y lactato dehidrogenasa han sido inmovilizadas. Algunos autores han indicado que el enlace se produce a través de grupos hidroxilo presentes sobre la superficie de las partículas magnéticas^[15]. En general, las condiciones óptimas de trabajo dependen de la enzima, del pH y de las cantidades de cada agente.

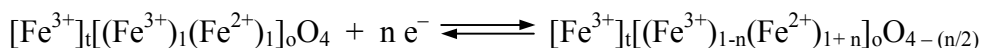
Estudios muy recientes realizados por Yan y col.^[16] han demostrado que las nanopartículas de magnetita tienen una actividad intrínseca de enzimas miméticas muy similares a las encontradas en peroxidasas naturales. Wang y col.^[17] siguiendo la propuesta del grupo de Yan estudiaron la actividad catalítica de nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas por coprecipitación frente a la oxidación de un sustrato de peroxidasa, la sal (ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) diamonio con agua oxigenada.

Los procesos de oxido-reducción para el H_2O_2 pueden ser representadas mediante las siguientes reacciones químicas:



Para que estas reacciones puedan ocurrir con mayor facilidad sobre un electrodo, es decir ser catalizadas, el proceso de transferencia debe ser mayor o bien que ocurra una disminución del sobrepotencial al cual se producen.

En el caso de la Fe_3O_4 cuya estructura es de tipo espinela posee sitios redox muy versátiles, los cuales pueden acomodar tanto en Fe^{3+} como en Fe^{2+} . De esta forma el Fe^{3+} en posición octaédrica se puede reducir fácilmente a Fe^{2+} en la misma posición sin cambios en la estructura. Esta reacción puede esquematizarse según:



Esta reducción ha sido observada en diferentes procesos y se sabe que tiene lugar con la generación de vacantes de oxígeno para compensar la carga negativa introducida en la estructura^[18, 19]. Estas vacantes son sitios que pueden promover tanto la reducción como oxidación de H_2O_2 ^[20].

Con los antecedentes mencionados, se trató de construir un sensor amperométrico para la detección de agua oxigenada, utilizando las nanopartículas de magnetita como catalizador. Para sustentar estas se preparó un electrodo de pasta de carbono (grafito) (EPC), añadiendo diferentes cantidades de estas desde 2.5 a 7.5% en peso. El grafito en polvo (Fischer Scientific, grado 38) y las nanopartículas se mezclaron con aceite mineral (Aldrich Chem. Co. $0.838\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) en un mortero de ágata previamente lavado exhaustivamente con agua ultra pura de un sistema MilliQ y con etanol (96% v/v). La mezcla fue homogeneizada por agitación constante al menos durante 30 minutos. Se preparó también, a modo de blanco, un electrodo sin nanopartículas de Fe_3O_4 , el cual sólo estaba constituido de grafito y aceite mineral. El método de preparación fue el mismo antes descrito.

De la pasta resultante, una porción fue empaquetada firmemente dentro de una cavidad (3 mm de diámetro aproximadamente) de un tubo de ®Teflón. El contacto

eléctrico fue realizado a través de un tornillo de acero inoxidable. Una nueva superficie limpia era obtenida al pulir el electrodo sobre un papel de pesar, después de cada experiencia. El electrolito fondo utilizado fue un tampón de fosfato 0.050 M a pH 7.40.

La Figura 9-1 muestra las curvas voltamétricas obtenidas con EPC sin Fe_3O_4 y con los electrodos en los que se ha variado el contenido de magnetita ($\text{EPC-Fe}_3\text{O}_4$) desde 2.5 a 7.5 %, en una disolución de peróxido de hidrógeno 50 mM, utilizando un tampón de fosfatos a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

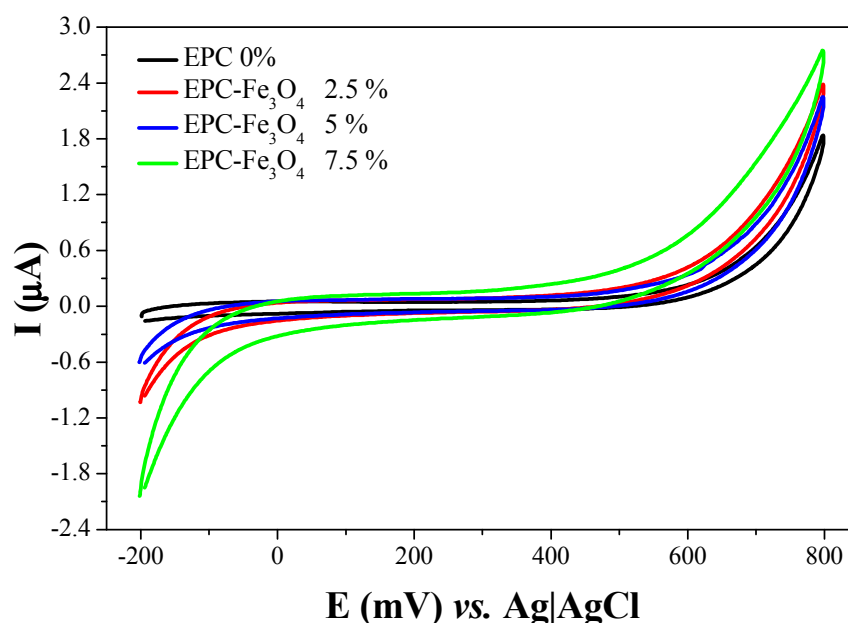


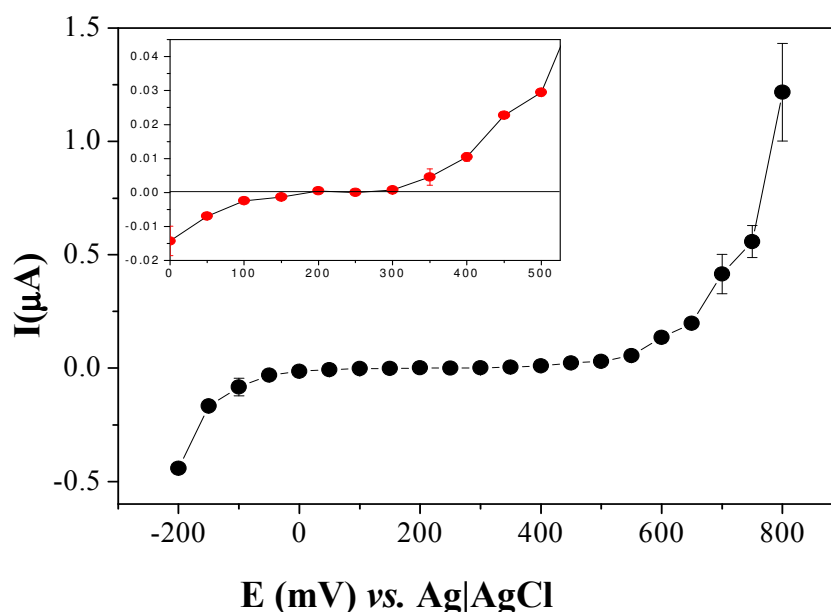
Figura 9-1. Curvas voltamétricas en H_2O_2 50 mM a $r = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, empleando EPC y $\text{EPC-Fe}_3\text{O}_4$ con % $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 2.5, 5$ y 7.5 %.

En ella se aprecia que tanto la corriente de oxidación como de reducción de peróxido incrementa en presencia de Fe_3O_4 en el electrodo. Se midió la corriente (I) a $E = -0.1 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ y $0.7 \text{ V vs. Ag|AgCl}$, valores históricamente elegidos para estudiar la reducción y oxidación de peróxido de hidrógeno, respectivamente. Los datos de I se compararon con la corriente obtenida sobre EPC (Tabla 9-1), apreciándose que en todos los casos se muestra un incremento importante de las corrientes de oxidación y reducción.

Tabla 9-1. $I_{\text{EPC-Fe}_3\text{O}_4}$ vs. I_{EPC} en $E_R = -0.1 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ y $E_O = -0.7 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ de la Figura 8-1

EPC-%Fe ₃ O ₄	I (μA)		% Aumento de señal ECP-Fe ₃ O ₄ vs. ECP
	$E_{\text{RedH}_2\text{O}_2} = -0.100 \text{ V}$	$E_{\text{OxH}_2\text{O}_2} = 0.700 \text{ V}$	
0	0.0257	0.539	
2.5 %	0.108	0.700	4 veces
5.0 %	0.204	0.888	8 veces
7.5 %	0.434	1.303	17 veces

La Figura 9-2 muestra un voltamograma hidrodinámico para H_2O_2 50 mM obtenido sobre EPC-Fe₃O₄(2.50 %). Se puede observar una importante disminución en los sobrepotenciales de oxidación y reducción de peróxido de hidrógeno. En efecto, la oxidación comienza a 300 mV vs. Ag|AgCl, mientras que la reducción lo hace a 200 mV vs. Ag|AgCl. De este modo, los efectos catalíticos de las nanopartículas de magnetita en la oxidación y reducción de peróxido de hidrógeno quedan claramente demostrados.


Figura 9-2. Voltamograma hidrodinámico para H_2O_2 50 mM obtenido sobre EPC-Fe₃O₄(2.50 %).

Se efectuaron determinaciones amperométricas a -0.100 V vs. Ag|AgCl para sucesivos agregados de peróxido de hidrógeno empleando EPC-Fe₃O₄ modificado con

2.50; 5.00 y 7.50 % P/P. Los correspondientes calibrados se muestran en la Figura 9-3. Cuando se adicionaba el peróxido de hidrógeno las corrientes de reducción incrementan rápidamente hasta alcanzar un valor estable. Esto indica que el sistema es un proceso electrocatalítico rápido

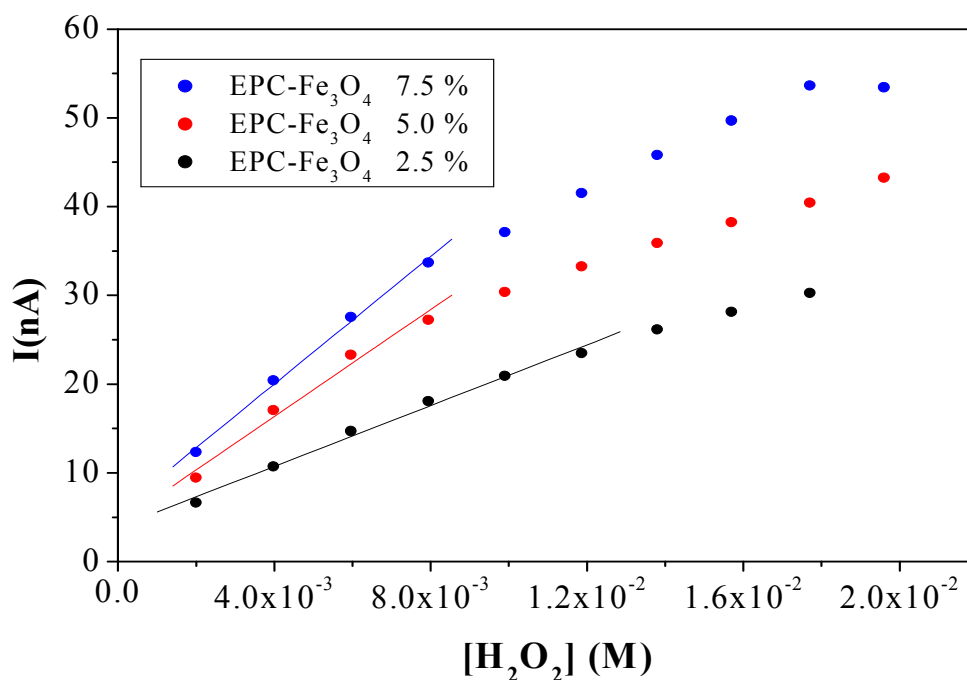


Figura 9-3. Curvas de calibración de H_2O_2 empleando EPC- Fe_3O_4 modificado (2.50; 5.00 y 7.50 %).

Tabla 9-2. Sensibilidad y límite de detección (L.D.) de EPC- Fe_3O_4 frente a la H_2O_2 .

ECP- Fe_3O_4 %	Coefficiente de correlación	Sensibilidad ($\mu A \cdot M^{-1}$)	L.D. $[H_2O_2]$ (M)
2.5	0.996	1.71	4.41×10^{-3}
5.0	0.991	3.01	5.60×10^{-3}
7.5	0.998	3.60	3.20×10^{-3}

Las corrientes tienen una buena relación lineal con la concentración de H_2O_2 en el rango de 2×10^{-3} M a 8×10^{-3} M (Tabla 9-2). Para el ECP- Fe_3O_4 5%, tiene un coeficiente de correlación de 0.991 La sensibilidad del biosensor era de $3.01 \mu A \cdot M^{-1}$ y el límite de detección de 5.60×10^{-3} M. De este modo, la sensibilidad aumenta

notablemente en presencia de magnetita. Si bien para valores de 7.50 % se observa un incremento en la respuesta, las corrientes capacitivas asociadas y el ruido incrementan notablemente, razón por la cual la composición escogida para el diseño del sensor fue de 5.0 % P/P de magnetita.

2. *Biosensor enzimático electroquímico de glucosa*

Sobre la base de las excelentes propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas de magnetita en la reducción del peróxido de hidrógeno, se evaluó la posible aplicación para el futuro desarrollo de un biosensor enzimático electroquímico de glucosa. A tal fin se incorporó, además de la magnetita, la enzima glucosa oxidasa (GOx) de *Aspergillus niger*, cuya estructura se puede ver en la Figura 9-4.

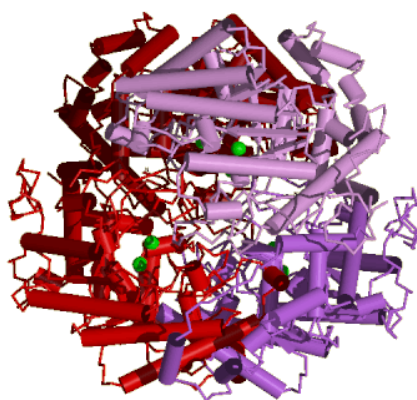


Figura 9-4. Glucosa oxidasa (GOx) de *Aspergillus niger*.

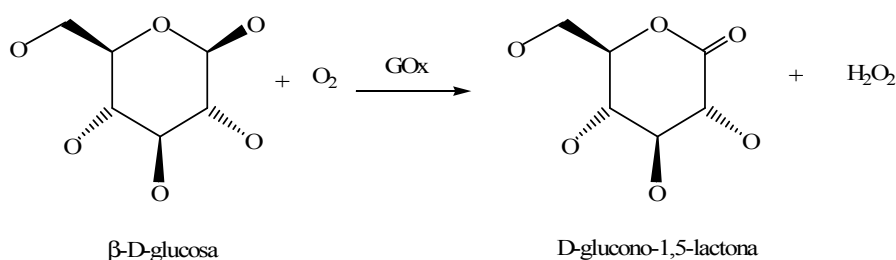


Figura 9-5. Representación esquemática de la reacción catalizada por la GOx.

La glucosa oxidasa cataliza la oxidación de glucosa a gluconolactona, siendo su regenerador natural el oxígeno, el cual al reoxidar la enzima, se reduce a peróxido de hidrógeno, según se muestra en la Figura 9-5. De esta forma, es posible determinar glucosa a partir del peróxido de hidrógeno enzimáticamente generado. Uno de los grandes desafíos, es lograr su determinación lo más sensible y selectivamente posible. En ese sentido, la cuantificación de glucosa en muestras de suero humano presenta el inconveniente de la interferencia de sustancias fácilmente oxidables, como ácido ascórbico y ácido úrico. Por esta razón, la obtención de sensores electroquímicos que posibiliten la detección altamente sensible de peróxido de hidrógeno a bajos potenciales es muy deseable. Sobre los electrodos de carbono convencionales, se necesitan elevados sobrepotenciales para la oxidación/reducción del peróxido de hidrógeno, por lo que se realizan numerosas investigaciones enfocadas en lograr una disminución importante en los sobrepotenciales de oxidación/reducción de H_2O_2 . De acuerdo con los resultados mostrados previamente, los electrodos de pasta de grafito modificados con nanopartículas de magnetita representan una interesante alternativa.

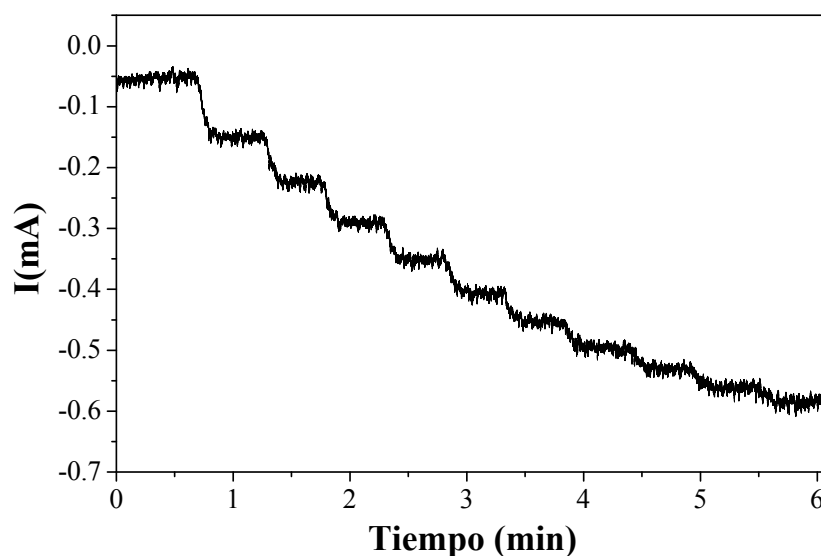


Figura 9-6. Registro amperométrico a $E = -0.100 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ para agregados de una disolución de glucosa $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

La Figura 9-6 muestra los registros amperométricos realizados para sucesivos agregados de glucosa 2.0 mM a -0,100 V empleando un electrodo modificado con 5.0 % p/p de magnetita y 10.0 % p/p de GOx y la Figura 9-7, el correspondiente calibrado. Se

observa una respuesta rápida, sensible y claramente definida para cada agregado de glucosa, con un intervalo lineal hasta niveles de glucosa 10.0 mM. Resultados preliminares indican que la interferencia de ácido ascórbico y ácido úrico a niveles fisiológicos máximos ($1,0 \times 10^{-4}$ M y $3,6 \times 10^{-4}$ M) no presentan interferencia frente a la señal amperométrica de glucosa 5,0 mM a $E = -0,100$ V vs. Ag|AgCl.

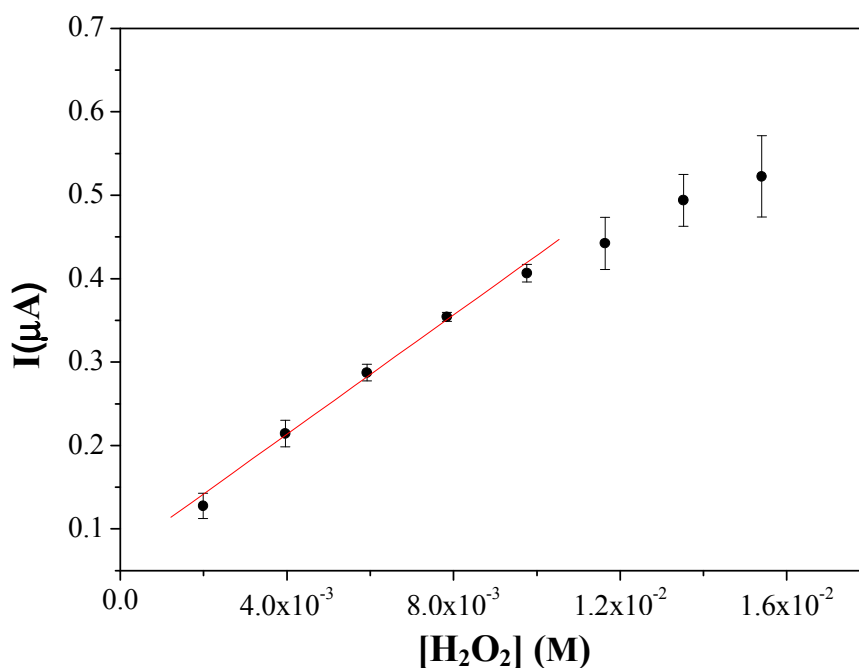


Figura 9-7. Calibrado de agregados de glucosa 2.0 mM.

Los resultados antes expuestos dejan de manifiesto que la presencia del biocatalizador (GOx) en íntimo contacto con el catalizador (magnetita) en un composite de grafito, hace posible la determinación altamente sensible y selectiva de glucosa a valores de potencial que en ausencia de magnetita sería imposible trabajar. La excelente respuesta obtenida abre nuevas puertas al diseño de biosensores enzimáticos electroquímicos para la detección de otros bioanalitos de interés.

3. *Hipertermia*

El tratamiento de hipertermia empleando fluidos magnéticos se basa en mediadores a nanoescala en forma de dispersiones coloidales de partículas magnéticas inyectables por *vía* intravenosa. El calentamiento magnético por mediadores inductivos, depende esencialmente del tamaño y propiedades magnéticas de las partículas. Para materiales ferro o ferrimagnéticos multidominio, el calentamiento es causado por pérdidas de histéresis. Estas partículas contienen sub-dominios, cada uno de los cuales tiene una dirección de magnetización definida. Cuando se exponen a un campo magnético, los dominios con dirección magnética paralela al eje del campo magnético incrementan, mientras los otros disminuyen. Este fenómeno se conoce como “desplazamiento de pared de dominio”. Se dice entonces que el material exhibe un “comportamiento de histéresis” y produce calor en un campo magnético AC^[21, 22].

Las nanopartículas descritas en el capítulo 6 y los composites descritos en el capítulo 7, son de naturaleza ferromagnética, donde ambos materiales son del tipo pseudo-monodominios. Ambas presentan una curva de histéresis con valores definidos de coercitividad y magnetización remanente. Este hecho implica que poseen pared de dominio (al contrario de los materiales monodominio), de forma que resulta de interés si estos materiales son apropiados para el tratamiento de hipertermia. Tomando en cuenta que el composite Fe₃O₄/Ppy posee tanto propiedades magnéticas como conductoras, se procedió a estudiar el material híbrido como posible mediador.

En general, los dispositivos electromagnéticos empleados para los experimentos de hipertermia magnética se llevan a cabo en generadores hechos en el laboratorio. En nuestro caso se empleó un dispositivo (Instituto de Magnetismo Aplicado- IMA, Salvador Velayos) utilizando un generador de alta frecuencia de 0 a 500 kHz (Imagen 9-1). En la fotografía se señala el compartimiento donde se coloca la muestra a analizar, mientras se hace circular agua a aproximadamente 36°C. Los campos aplicados están entre 100 y 300 Oe.

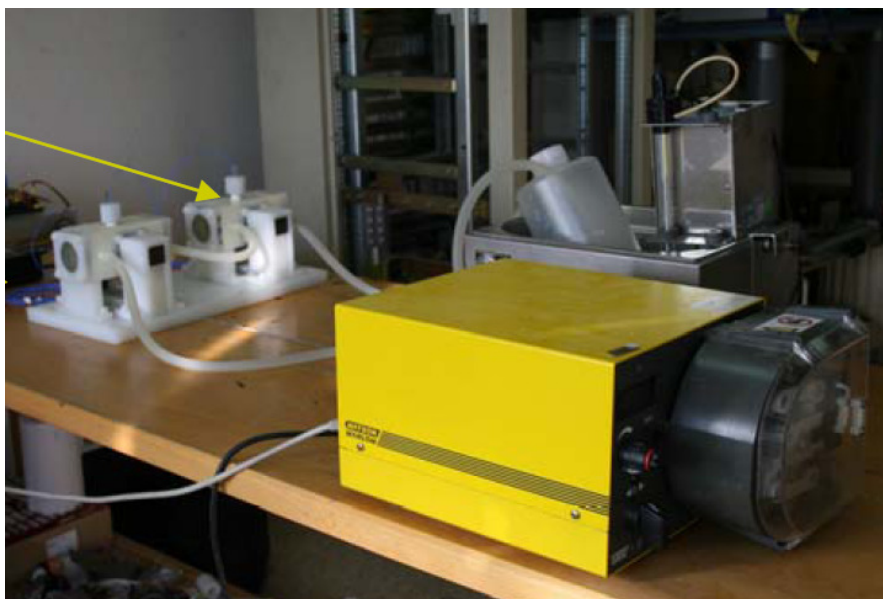


Imagen 9-1. En la fotografía se muestra el dispositivo empleado para realizar mediciones de hipertermia, fabricado en I.M.A

El experimento se realizó en seco, donde el composite $\text{Fe}_3\text{O}_4(10\%)/\text{Ppy}$ se estudió como polvo y no en una suspensión coloidal. Para las medidas realizadas, se pesaron 50 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$ y se colocaron en un vial Eppendorf. La muestra fue sometida a una frecuencia de 100 kHz. Durante el experimento, una sonda registraba la temperatura de la muestra.

La Figura 9-8 muestra la variación del potencial del núcleo y de la muestra (valores convertibles a temperaturas). Se puede observar como en los primeros minutos se produce el calentamiento de ambos, esto hizo pensar que las medidas estaban afectadas por el calor generado por el propio núcleo. Para solventar el problema se instaló una célula Peltier que controlaba la temperatura del núcleo durante el experimento. Cuando la célula entra en funcionamiento la temperatura del núcleo se estabiliza, mientras que la temperatura de la muestra se mantiene constante. Con este hecho constatamos que el sistema estaba midiendo realmente el incremento de temperatura que producía el composite cuando se les sometía al campo magnético alterno. El incremento de temperatura de esta muestra es de unos 10°C , un valor muy apropiado si lo comparamos con valores descritos en la literatura^[23].

Aunque los resultados que se muestran son solo preliminares, indican claramente que estos sistemas son viables para su uso en hipertermia. Pruebas en suspensiones

coloidales son necesarias para determinar el calentamiento en fluidos fisiológicos, ya que estos medios disipan parte del calor generado.

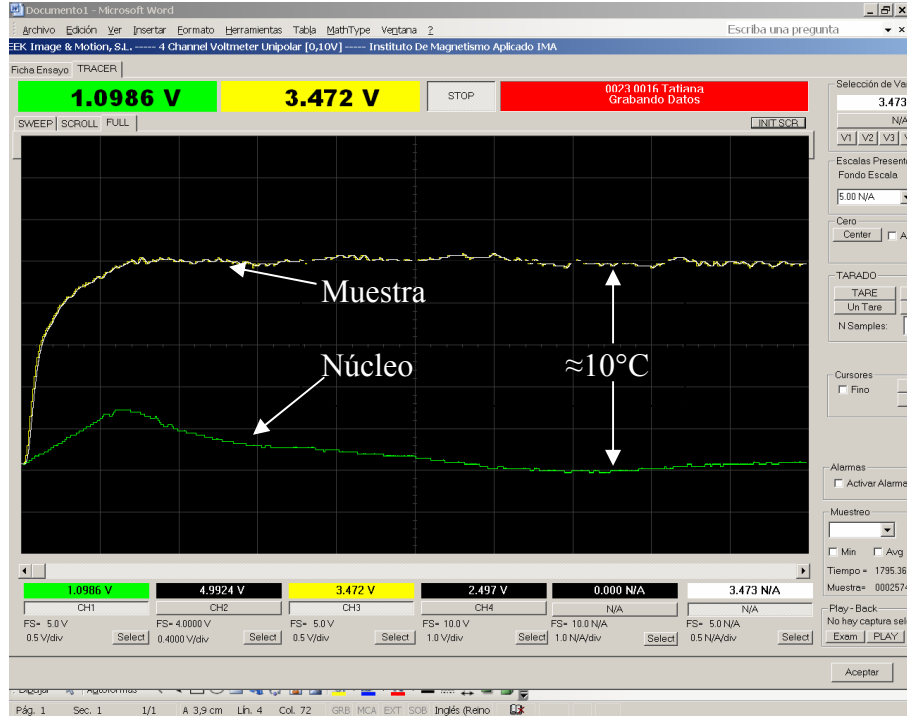


Figura 9-8. Curva tiempo vs. potencial, en el que el composite muestra un aumento en la temperatura de aproximadamente 10°C .

4. **Referencias**

1. A. Ramanavicius, A. Kausaite, A. Ramanaviciene. *Analyst*, **133** (2008) 1083
2. L. Pollegioni, G. Molla, S. Sachi, et, al. *Appl. Microbiol. Biotech.*, **78** (2008) 1
3. S.A. Costa, T. Tzanov, A.F. Carneiro, et, al. *Enz. Microb. Tech.*, **30** (2002) 387
4. O.M. Lardinois, M.M. Mestdagh, P.G. Rouxhet. *Biochim. Biophys. Acta*, **195** (1996) 222
5. R. González, A. Sánchez, M. Chicharro, M.D. Rubianes, G.A. Rivas. *Electroanalysis*, **16** (2004) 1244
6. G.L. Luque, M.C. Rodríguez, G.A. Rivas. *Talanta*, **66** (2005) 467
7. J. Wang. *Electroanalysis*, **13** (2001) 983
8. G. Wulff. *Chem. Rev.*, **102** (2002) 1
9. Y.-z. Li, N. He, X. Wang, W.-b. Chang, Y.-x. Ci. *Analyst*, **123** (1998) 359
10. U. Yogeswaran and S.-M. Chen. *Sensors*, **8** (2008)
11. G.A. Rivas, S.A. Miscoria, J. Desbrieres, G.D. Barrera. *Talanta*, **71** (2007) 270
12. A.M. Eberhardt, V. Pedroni, M. Volpe, M.L. Ferreira. *Appl. Catal. B: Environmental*, **47** (2004) 153
13. D.-H. Chen and M.-H. Liao. *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, **16** (2002) 283
14. M.T. Reetz, A. Zonta, V. Vijayakrishnan, K. Schimossek. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **134** (1998) 251
15. P.G. Trantnyek, M.M. Sherer, B. Deng, S. Hu. *Wat. Res.*, **35** (2001) 4435
16. L. Gao, J. Zhuang, L. Nie, J. Zhang, Y. Zhang, N. Gu, T. Wang, J. Feng, D. Yang, S. Perrett, X. Yan. *Nat. Nanotech.*, **2** (2007) 577
17. H. Wei and E. Wang. *Anal. Chem.*, **80** (2008) 2250
18. N. Berdunov, S. Murphy, G. Mariotto, I.V. Shvets. *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 057201
19. E. Sikora and D.D. Macdonald. *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 4087
20. Y.N. Lee, R.M. Lago, J.L.G. Fierro, J. González. *Appl. Catal. A*, **215** (2001) 245

21. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, E. Duguet. *Prog. Solid State Chem.*, **34** (2006) 237
22. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36** (2003) R167
23. R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, M. Zeisberger. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **18** (2006) S2919

"I love to travel, but hate to arrive."

Albert Einstein

Conclusions

1. The iron oxide formation mechanism, using ammonium surfactants (tetramethylammonium chloride, tetrabutylammonium, bromide and hexadecyltrimethyl ammonium bromide) depends on the applied potential (E). For E lower than 600 mV, the mechanism is controlled by charge transference, which is a function of the potential. On the other hand, for E higher than 600 mV, the mechanism is controlled by ions diffusion between iron and the iron oxides formed.
2. The use of short length chain surfactant (tetramethylammonium chloride) promotes the deposit of iron oxides over the electrode through a nucleation and growth mechanism.
3. The synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles is achieved by electro-oxidation of iron under high potential values (1 – 5 V) or high current values (20 – 200 mA). The use of higher E or I will generate α -Fe impurities along with the main product.
4. Agitation of the reaction solution and the distance between the working electrode and counter electrode are both important parameters to consider, in order to achieve pure magnetite.
5. The size of the synthesized nanoparticles does not depend of the surfactant used. Size distribution is found to be narrower when I or E is increased. The average nanoparticles size was found to be *ca.* 20 and 25 nm.

6. The synthesis of the composite magnetite/polypyrrol ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ppy}$) was successfully achieved by incorporating the nanoparticles into a solution with the monomer and using an oxidation agent to polymerize pyrrol. The ratio of Fe_3O_4 added to the reaction mixture with respect to the monomer was 2 and 10% w/w. The obtained composite shows the expected magnetic properties, with a coercitivity (H_c) of 125 Oe and magnetization saturation (M_s) of $1.03 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$. Furthermore, the conductivity was of $6.77 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{g}^{-1}$.
7. The composite's properties did not depend of the nature of the surfactant used during the electro-generation of Fe_3O_4 nanoparticles.
8. The synthesis of a magnetic and fluorescent material was also obtained. Methylene blue (MB) was adsorbed to the surface of the nanoparticles, yielding optical properties. For obtaining the material, the supporting electrolyte consisted of a mixture of the surfactant and a small amount of MB. When this fluorophore was in high concentrations during the electro-synthesis of Fe_3O_4 , it polymerized over the electrode, halting the formation of magnetite.
9. A hydrogen peroxide (H_2O_2) sensor was developed by embedding the electro-generated Fe_3O_4 nanoparticles into a carbon paste matrix, which was subsequently used as an electrode. Such electrodes present an excellent response to the oxidation and reduction of H_2O_2 . The amount of magnetite present in the carbon paste electrode has an influence over the detection limit and sensibility of the system. The best results were obtained when the ratio of Fe_3O_4 with respect to carbon (w/w) was of 5 %.
10. The composite $\text{Fe}_3\text{O}_4(10\%)/\text{Ppy}$, was tested for the hyperthermia treatment. The sample was exposed to an external magnetic field. The material increased its temperature around 10°C .

Conclusiones

1. El mecanismo de formación de óxidos de hierro utilizando tensoactivos amoniacales (cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrabutil amonio y bromuro de hexadeciltrimetil amonio) depende del potencial aplicado. Para valores menores a 600 mV el mecanismo es controlado por transferencia de carga, siendo este dependiente del potencial. Contrariamente a potenciales mayores de 600 mV el mecanismo es controlado por difusión de iones entre la interfase de Fe y los óxidos formados.
2. El uso de tensoactivos de corta cadena (bromuro de tetrametil amonio) promueve un crecimiento de óxidos sobre el electrodo a través de un mecanismo de nucleación y crecimiento.
3. La generación de magnetita (Fe_3O_4) como nanopartículas se produce por electrooxidación de Fe metálico en condiciones de altos valores de E (entre 1 y 5V) o altos valores de corriente (20 y 200 mA). La aplicación de voltajes o corrientes superiores a estos valores genera impurezas de Fe conjuntamente con las nanopartículas de magnetita.
4. La agitación de la disolución así como la distancia entre los electrodos es un parámetro importante en la obtención de magnetita pura.
5. El tamaño de las nanopartículas obtenidas no es muy dependiente del tamaño del tensoactivo utilizado. La distribución de estos tamaños es más estrecha al aumentar la corriente o el potencial. Los valores promedio se encuentran entre 20 y 25 nm.

6. Es posible la obtención de un material híbrido de polypyrrol-magnetita, mediante un proceso químico de polimerización, donde las nanopartículas son añadidas a relaciones entre 2 y 10% en peso con respecto al monómero. El composite obtenido muestra buenas propiedades magnéticas con valores de campo de saturación de (M_s) of $1.03 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ y coercitividad de 125 Oe. Además de una conductividad de $6.77 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{g}^{-1}$.
7. Las propiedades del composite no varían con el surfactante utilizado para la electrogeneración de las nanopartículas.
8. Ha sido posible la generación de un material magnético y fluorescente por adsorción de azul de metilo sobre la superficie de nanopartículas de magnetita. Para su generación es necesaria la adición de pequeñas concentraciones de fluoróforo en el electrolito de síntesis. La presencia solo de azul de metilo durante el proceso de generación de magnetita produce la polimerización de este sobre el electrodo impidiendo la obtención de las mismas.
9. Se ha desarrollado un sensor de peróxido de hidrógeno por inclusión de las nanopartículas electrogeneradas en un electrodo de pasta de carbono. Dicho electrodo presenta una excelente respuesta tanto a la oxidación como reducción de peróxido. La cantidad de magnetita en la pasta tiene influencia sobre el límite de detección y la sensibilidad del electrodo. Los mejores resultados han sido encontrados cuando la relación en peso de las nanopartículas en la pasta de carbono era del 5%.
10. Se realizaron medidas de generación de calor con el composite $\text{Fe}_3\text{O}_4(10\%)/\text{Ppy}$, para el tratamiento de hipertermia. El material logró subir aproximadamente 10°C de su temperatura.

Carpe diem

La sociedad de los poetas muertos